

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

Ecole doctorale n°572 : Ondes et matières
Spécialité : Lasers, molécules, rayonnement atmosphérique

**LE MOMENT ANGULAIRE DE LA LUMIÈRE EN
GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ**

par

M. ROMAIN GÉNEAUX

LISTE DE PUBLICATIONS

Les articles suivants ont été publiés au cours de cette thèse. Leur version complète est disponible à la fin de ce manuscrit. On y fera référence dans le texte par leur nombre romain.

I A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments

A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet et Y. Mairesse.
Nature Photonics **9**, 93–98 (2015), DOI :10.1038/nphoton.2014.314.

II Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity

L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanie, V. Blanchet, R. Géneaux et I. Powis.
Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 12696–12706 (2016), DOI :10.1039/C6CP01293K.

III Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet

R. Géneaux, A. Camper, T. Auguste, O. Gobert, J. Caillat, R. Taeïb et T. Ruchon.
Nature Communications **7**, 12583 (2016), DOI :10.1038/ncomms12583.

IV Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules

S. Beaulieu, A. Ferré, R. Géneaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse et B. Pons.
New Journal of Physics **18**, 102002 (2016),
DOI :10.1088/1367-2630/18/10/102002.

V Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism

S. Beaulieu, A. Comby, B. Fabre, D. Descamps, A. Ferré, G. Garcia, R. Géneaux, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, T. Ruchon, B. Pons, V. Blanchet, et Y. Mairesse.
Faraday Discussion , (2016), DOI :10.1039/C6FD00113K.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
I. La génération d'harmoniques d'ordre élevé : bases théoriques et expérimentales	9
1 Théorie de la génération d'harmoniques d'ordre élevé	11
1.1 Modèle à 3 étapes	11
1.1.1 Première étape : ionisation tunnel	12
1.1.2 Deuxième étape : Propagation dans le continuum et recombinaison radiative	13
1.2 Description quantique de la GHOE : le modèle de Lewenstein	15
1.3 Phases spatiale et spectrale des trajectoires quantiques	17
1.3.1 Phase spectrale des harmoniques d'ordre élevé	17
1.3.2 Phase spatiale des trajectoires quantiques	18
1.3.3 Accord de phase	20
2 Aspects expérimentaux de la génération d'harmoniques d'ordre élevé	23
2.1 Système laser	23
2.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé	23
II. Le moment angulaire de la lumière	29
3 Le moment angulaire en physique classique	31
3.1 Mécanique Lagrangienne	32
3.1.1 L'équation de Lagrange	32
3.1.2 Symétries du Lagrangien et lois de conservation	33
3.2 Les propriétés mécaniques de la lumière	35
3.2.1 L'énergie du champ électromagnétique	35
3.2.2 La quantité de mouvement de la lumière	36
3.2.3 Le moment angulaire de la lumière	37
4 L'équation d'onde et les modes du champ	39
4.1 Ondes planes et polarisation	39
4.1.1 L'équation d'Helmholtz	39
4.1.2 La polarisation des ondes planes	40
4.1.3 Moment angulaire d'une onde plane circulaire	40
4.2 L'approximation paraxiale	41
4.3 Les modes de Hermite-Gauss et de Laguerre-Gauss	43
4.3.1 Modes de Hermite-Gauss	43
4.3.2 Modes de Laguerre-Gauss	44
4.3.3 Moment angulaire d'un faisceau de Laguerre-Gauss	48
5 Le moment angulaire en mécanique quantique	51
5.1 Symétries et lois de conservation	51
5.1.1 Définition d'une symétrie	51
5.1.2 Relation entre symétrie et loi de conservation	53
5.1.3 La parité et l'opérateur inversion	53
5.1.4 Le moment angulaire et l'opérateur rotation	54
5.2 L'opérateur moment angulaire	55
5.3 Moment angulaire de spin et moment angulaire orbital	57

6 Séparation entre moment orbital et moment de spin de la lumière	59
6.1 Moments intrinsèque et extrinsèque d'un champ classique	59
6.2 Le moment angulaire du photon	60
6.2.1 Exemple de quantification : ensemble d'oscillateurs harmoniques matériels	60
6.2.2 La quantification du champ électromagnétique	61
6.2.3 Opérateurs de moment angulaire	63
7 Modes du champ portant du moment angulaire	67
7.1 États propres de moment angulaire	67
7.2 Moment angulaire de spin et polarisation de la lumière	68
7.3 Moment angulaire orbital et modes de Laguerre-Gauss	69
8 Règles de sélection du moment angulaire dans la photoionisation	71
8.1 Transitions multipolaires	71
8.2 Règles de sélection	72
8.3 Rôle du moment angulaire orbital dans une transition multipolaire	73
III. Le moment angulaire orbital dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé	77
9 Profils spatiaux d'harmoniques d'ordre élevé obtenues à partir d'un faisceau de Laguerre-Gauss	81
9.1 Génération de modes de Laguerre-Gauss dans le visible	81
9.1.1 Techniques de génération de modes de LG	81
9.1.2 Résultats expérimentaux sur la création de modes de Laguerre-Gauss dans l'infrarouge	85
9.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé d'un faisceau de Laguerre-Gauss	88
9.2.1 Dispositif expérimental	88
9.2.2 Résultats	92
10 Analyse des résultats	95
10.1 Limites des méthodes interférométriques de caractérisation du MAO dans l'XUV	95
10.2 La conservation du moment angulaire orbital : simulations numériques et calculs analytiques	96
10.2.1 Simulations numériques de la propagation de modes de Laguerre-Gauss	97
10.2.2 Calculs analytiques : la conservation du MAO	102
10.3 Modèle quantique : une simulation complète de l'expérience réalisée	103
11 Le profil spatio-temporel des impulsions générées : les <i>light springs</i>	107
11.1 Mesure de la phase spectrale de l'impulsion à partir de la technique RABBIT	107
11.2 Reconstruction du profil spatio-temporel de l'émission	111
12 Contrôle du nombre quantique radial par la sélection de trajectoires quantiques	113
12.1 Rôle de la phase atomique dans la génération de modes de nombre radial non nul	113
12.2 Observation de modes de nombre quantique radial élevé	113
12.2.1 Modification du dispositif expérimental	113
12.2.2 Calibration du spectromètre	116
12.2.3 Résultats	118
12.3 Interprétation des résultats : le rôle de l'indice radial des modes de Laguerre-Gauss	120
12.3.1 Sens physique de l'indice radial	120
12.3.2 Étude du contenu modal du champ par un modèle simple de la GHOE	121

IV. Polarisation circulaire, molécules chirales et harmoniques d'ordre élevé	125
Annexes	126
A Démonstrations de la partie I	127
A.1 Invariance de l'équation de Lagrange par changement de coordonnées	127
A.2 Composantes longitudinale et transverse du moment angulaire classique . . .	128
Bibliographie	131
Publications	141
I A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments	141
II Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity	149
III Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet	163
IV Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules	171
V Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism	181

INTRODUCTION

Comme l'énergie ou la quantité de mouvement, le moment angulaire joue un rôle essentiel dans l'étude de dynamiques d'objets en interaction, qu'ils soient matériels ou un rayonnement. Bien avant le nom et la formulation qu'on lui connaît aujourd'hui, le concept de moment angulaire a été discuté lors de l'étude de la rotation inertie d'un corps et du mouvement de révolution des planètes. Par exemple, Platon discute dans *La République* du mouvement d'une toupie et de l'apparente contradiction d'un objet restant en un même point tout en étant en mouvement. Le concept de moment angulaire est suggéré par Isaac Newton dans le *Principia* : "*A top, whose parts, by their cohesion, are perpetually drawn aside from rectilinear motions, does not cease its rotation otherwise than it is retarded by the air*". Il y discute également du cas des planètes, qui semblent garder un mouvement circulaire sur de très longues durées. En 1744, D. Bernoulli utilisa le terme de *momenti motus rotatorii*, "moment de mouvement de rotation", qui est peut-être la première conception du moment angulaire moderne. La notation vectorielle utilisée aujourd'hui est ensuite définie par [Rankine, 1858] pour un objet matériel. Le moment angulaire J d'un objet matériel ponctuel s'écrit :

$$J = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (1)$$

où \mathbf{r} et \mathbf{p} sont respectivement sa position et sa quantité de mouvement.

Énergie, quantité de mouvement et moment angulaire de la lumière

À la fin du XIX^e siècle, les travaux de J.C. Maxwell démontrent que le champ électromagnétique se propage dans l'espace sous la forme d'une onde. En s'appuyant sur ces résultats, J.H. Poynting mis en évidence en 1905 que, de même que la matière, la lumière porte de l'énergie et une quantité de mouvement. C'est également lui qui en 1909 réalisa qu'une onde électromagnétique polarisée circulairement porte du moment angulaire selon sa direction de propagation. Il prédit qu'une transformation quelconque de l'état de polarisation, e.g. de linéaire à circulaire, doit s'accompagner d'un échange de moment angulaire entre la matière et la lumière.

À cette même époque, M. Planck obtient un résultat fondateur de la physique quantique moderne : en étudiant la radiation du corps noir, il formule l'hypothèse selon laquelle tout système qui absorbe ou émet de la lumière à la pulsation ω a une énergie multiple de $E = \hbar\omega$ [Planck, 1989]. Motivé par ces travaux, A. Einstein considère la possibilité que ces quanta d'énergie électromagnétique - aujourd'hui appelés photons - aient une réalité physique. Cela lui permet d'expliquer l'effet

photoélectrique [Einstein, 1905], avant de démontrer qu'un photon doit également porter une quantité de mouvement [Einstein, 1909]. C'est ce que les expériences de Millikan et Compton démontrèrent quelques années plus tard.

La quantification du moment angulaire fut quant à elle d'abord obtenue pour les électrons. En 1913, N. Bohr cherche à décrire la structure des atomes, ce qui l'amène à postuler que les électrons gravitent autour du noyau à la manière d'une planète. Il postule de surcroît que le moment angulaire associé à ces orbites est quantifié en unités de \hbar [Bohr, 1913]. À ce moment angulaire qui sera par la suite nommé *orbital*, s'ajoute une composante intrinsèque mise en évidence par l'expérience de Stern et Gerlach [Gerlach et Stern, 1922]. Cela amène [Uhlenbeck et Goudsmit, 1925] à définir la quantité qui sera ensuite nommée *spin* de l'électron par W. Pauli. Suite à ces travaux, la théorie de F. Hund et R. S. Mulliken permet de décrire la structure atomique et moléculaire à partir de 4 nombres quantiques [Hund, 1926, Mulliken, 1927]. Parmis ces nombres on trouve le nombre quantique de spin s et le nombre quantique azimutal ℓ , respectivement associés aux opérateurs de moment angulaire de spin \hat{S} et orbital \hat{L} . Ces opérateurs se somment pour donner \hat{J} , le moment angulaire total d'un atome ou d'une molécule.

Le cas du moment angulaire du photon est discuté pour la première fois par [Bose, 1924], qui suggère l'existence d'un moment angulaire intrinsèque multiple de \hbar , ce qui est finalement démontré expérimentalement par [Raman et Bhagavantam, 1931]. De manière intéressante, ces auteurs font immédiatement le lien entre spin du photon - une quantité microscopique valant ± 1 - et la polarisation de l'onde électromagnétique, grandeur macroscopique. À la manière de [Dirac, 1981]¹, ils décrivent une polarisation linéaire non pas comme composée de particules sans spin, mais de particules ayant une probabilité égale d'avoir un spin positif ou négatif. De la même manière, une polarisation elliptique est vue comme une probabilité inégale d'avoir un spin d'un des deux signes.

La première observation du moment angulaire fournit à la matière par le spin du photon est due à [Beth, 1936], qui mesura le couple exercé par la lumière sur une lame de verre biréfringente. Cette expérience utilise un dispositif similaire à celui proposé par Poynting en 1909, tout en donnant le résultat attendu par la mécanique quantique : l'onde électromagnétique porte un moment angulaire de $\pm \hbar$ par photon, appelé *moment angulaire de spin* (MAS).

Nous avons mentionné que pour un atome ou une molécule, le moment angulaire total se décompose comme la somme de deux composantes : $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Longtemps oublié ou ignoré, le sujet du moment angulaire orbital (MAO) de la lumière est abordé pour la première fois dans le travail de [Berestetskii et al., 1982]. En 1992, Les Allen et collaborateurs mettent en évidence son existence dans certains fais-

1. La première édition de cette ouvrage est publiée en 1930 par Cambridge University Press.

ceaux lumineux [Allen et al., 1992]. Leur travail montre qu'il est relié à la structure spatiale transverse de la lumière, par opposition au MAS lui relié à l'état de polarisation de l'onde. Les faisceaux lumineux utilisés par [Allen et al., 1992] sont les modes de Laguerre-Gauss (LG). Ils présentent une phase transverse hélicoïdale, qui induit une singularité de phase et donc un zéro d'intensité en leur centre. La contribution majeure de [Allen et al., 1992] est de relier cette singularités de phase à la présence de moment angulaire orbital. De plus, les faisceaux de LG utilisés ici constituent une famille de modes du champ électro-magnétique, paramétrée par deux indices couramment notés (ℓ, p) . Leur profil et leur singularité de phase est donc robuste à la propagation, ce qui donne un moment angulaire orbital identique en tout point. Cette propriété s'applique à tout faisceau ayant une phase hélicoïdale, mais les faisceaux de LG sont les plus couramment utilisés car relativement facile à produire en laboratoire.

Comme pour la matière, le MAS des photons associés à une onde polarisée circulairement a une projection de $\pm \hbar$. Nous verrons dans la partie II que le MAO d'une onde électromagnétique s'écrit quant à lui :

$$\mathbf{L} = \int_V \mathbf{r} \times \mathbf{\Pi} \, dV, \quad (2)$$

où $\mathbf{\Pi}$ est le vecteur de Poynting, quantité de mouvement du champ. On obtient donc une forme très similaire à l'équation 1, moment angulaire de la matière. En évaluant sa composante selon l'axe de propagation pour un mode de LG d'indice ℓ et en divisant le résultat obtenu par le nombre de photons transportés, on obtient $L = \ell \hbar$ par photon. Il est donc très tentant de penser que le MAO, de même que le MAS, est une propriété propre aux photons composant le champ, au sens de l'électrodynamique quantique. La séparation du moment angulaire du photon en deux composantes est en fait loin d'être immédiate [Van Enk et Nienhuis, 1994] et fait toujours l'objet de nombreuses discussions [Barnett et al., 2016, Leader et Lorcé, 2014]. Comme nous le mentionnerons à la partie II, la séparation est toutefois possible en se plaçant dans les conditions de l'optique paraxiale, et sa validité est démontrée quotidiennement par les nombreuses utilisations des deux types de moment angulaire.

Utilisations du moment angulaire de la lumière

L'optique quantique offre un terrain extrêmement fertile d'applications et d'expérimentations mettant en jeu le moment angulaire de la lumière. Depuis le début des années 1980, de nombreux états du rayonnement ont été découverts, tels que les états à un photon ou les paires de photons intriqués. La grandeur la plus couramment manipulée dans ces expériences est la polarisation, ou moment angulaire de spin, de photons uniques [Aspect et al., 1982]. En plus de la compréhension de nombreux phénomènes quantiques, la manipulation du MAS a permis l'émergence

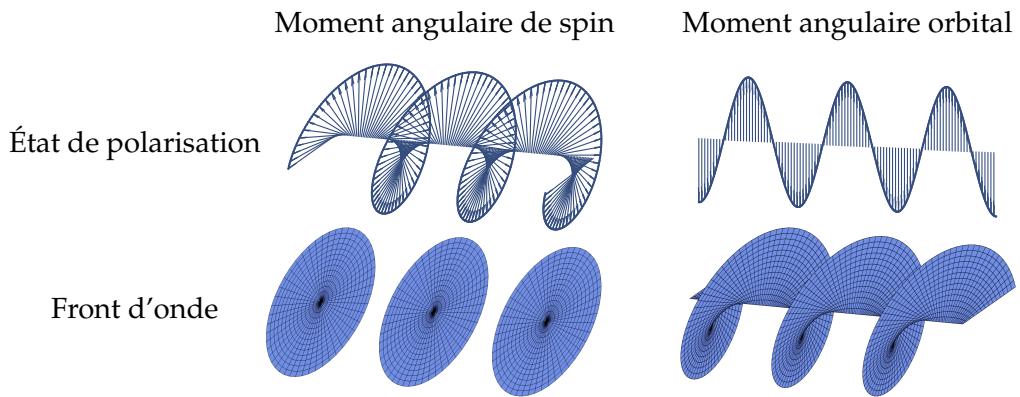


FIGURE - La lumière peut porter deux types de moment angulaire : un moment angulaire de spin, associé à son état de polarisation, et un moment angulaire orbital, associé à un profil de phase transverse hélicoïdal. On représente à droite une onde plane polarisée circulairement et à gauche un faisceau de Laguerre-Gauss polarisé linéairement.

d'une discipline nouvelle : l'information quantique. Plus récemment, [Mair et al., 2001] démontrent la possibilité d'intriquer des photons grâce à leur moment angulaire orbital, signe que le MAO a un sens au niveau quantique. Ces résultats sont d'importance considérable pour l'information quantique [Borges et al., 2010, Leach et al., 2010] : le MAO donne accès à un nombre infini d'états de ℓ différents, à comparer aux deux états de MAS possibles, laissant entrevoir des possibilités de multiplexage colossal d'information.

Les propriétés macroscopiques de faisceaux portant du MAO ont également trouvé un grand nombre d'applications. Par exemple, ce moment angulaire peut être transféré à des micro-particules, qui sont alors mises en rotation par la lumière. Ces faisceaux appelés "pinces optiques" ont joué un rôle révolutionnaire dans des domaines allant de la physique atomique, où elles servent à piéger et refroidir des atomes neutres, à la biologie, où elles servent à manipuler bactéries, chromosomes et virus [Ashkin, 1997]. La singularité de phase et le zéro d'intensité au centre d'un faisceau de LG ont quant à eux permis de développer de nouvelles microscopies sub-longueur d'onde, telles que les techniques de contraste de phase [Fürhapter et al., 2005] ou de déplétion par émission stimulée [Hell et Wichmann, 1994]. Enfin, on note un intérêt pour le MAO de la lumière assez récent en astronomie, où il peut être la signature de trous noirs en rotation [Tamburini et al., 2011].

Quant aux faisceaux portant du MAS, leur signature macroscopique est une polarisation circulaire droite ou gauche. Ces états de polarisations furent mis en évidence par les travaux successifs de Malus, Arago, Biot puis Pasteur. Ils sont historiquement liés au concept de *chiralité* de la matière [Ruchon, 2005]. Dans le cas de molécules chirales, qui existent sous plusieurs formes appelées énantiomères, images

miroirs l'une de l'autre mais non superposables, la lumière polarisée circulairement est une des rares façons de distinguer ces formes entre elles. Les molécules chirales jouant un rôle essentiel en biologie, la lumière polarisée circulairement est utilisée en permanence dans les industries alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en spectroscopie moléculaire. Par exemple, une des expériences les plus communément réalisées est la mesure de dichroïsme circulaire : une onde polarisée circulairement droite ou gauche est absorbée différemment par l'un ou l'autre des énantiomères, ce qui permet de les distinguer. Le spectre de dichroïsme circulaire est spécifique d'asymétries moléculaires et macromoléculaires, fournissant un outil d'analyse quantitative précieux.

Vers de plus faibles longueurs d'onde, de plus courtes durées

L'intégralité des références citées jusqu'ici ont un point commun : elles utilisent des faisceaux de longueur d'onde visible ou proche-infrarouge. En général, il s'agit de la lumière fournie par un laser continu ou impulsionnel si les mesures sont résolues en temps ou si on s'intéresse à des phénomènes de champ fort. Pourtant, une très grande partie de ces applications gagneraient à utiliser une longueur d'onde plus faible. Par exemple, pour la manipulation de particules et pour la microscopie, elle augmenterait directement la résolution spatiale. En spectroscopie moléculaire, elle permettrait d'accéder au régime d'ionisation à un photon. Un exemple de rupture scientifique a été donné par la spectroscopie de molécules chirales : au début des années 2000, on assista au développement de sources synchrotrons produisant de la lumière polarisée circulairement dans le domaine extrême ultraviolet (XUV) [Nahon et al., 2001, Nannarone et al., 2004]. Ces avancées permirent d'étudier la photoionisation de molécules chirales par une onde polarisée circulairement, mettant en évidence un nouveau phénomène appelé dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD) [Garcia et al., 2003]. Ce phénomène présente une sensibilité dépassant celle du dichroïsme circulaire habituel de plusieurs ordres de grandeurs. Bien que démontré dans le régime multi-photonique par la suite, le régime d'ionisation à un photon reste le plus sensible à la structure moléculaire².

Le développement de sources XUV portant un moment angulaire semble donc prometteur. Quelques lignes synchrotron répondent actuellement à la demande de lumière XUV portant un MAS. Bien qu'excellentes en termes de robustesse, équipement et reproductibilité, elles pourraient être utilement complétées par des sources :

- Impulsionnelles, dans le régime femto (10^{-15} s) ou attoseconde (10^{-18} s),
- Portant au choix un MAS ou un MAO,

2. On trouvera dans [Beaulieu et al., 2016], article IV inclus à la fin de cette thèse, une comparaison complète de mesures de PECD de la même molécule dans de nombreux régimes d'ionisations différents.

- Plus légères qu'un synchrotron.

Le développement de telles sources a constitué l'objectif principal de mes travaux.

L'avènement de lasers de plus en plus puissants permet aujourd'hui, pour générer des longueurs d'ondes plus faibles, d'utiliser une large palette d'effets *non-linéaires*. En général, des lois de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et du moment angulaire déterminent les propriétés du faisceau créé. Ainsi, on peut générer la seconde harmonique d'un faisceau à 800 nm pour diviser sa longueur d'onde par deux et, de manière remarquable, le moment angulaire du fondamental est dans ce cas transféré au faisceau à 400 nm [Courtial et al., 1997]. Suivant cette logique, un candidat de choix pour répondre à nos besoins est la génération d'harmonique d'ordre élevé (GHOE). Il s'agit d'un processus extrêmement non-linéaire qui permet de produire un grand nombre d'harmoniques du fondamental, qui atteignent rapidement des longueurs d'ondes extrêmement courtes. Le rayonnement émis est de plus prodigieusement court temporellement. Dans ce processus, un laser infrarouge impulsif et énergétique est focalisé dans un jet de gaz atomique ou moléculaire. Si le milieu est centrosymétrique et si l'impulsion présente plusieurs cycles optiques, on assiste à l'émission d'un rayonnement cohérent composé des harmoniques impaires de la fréquence du laser de génération. De manière remarquable, l'intensité de ces harmoniques ne suit pas un comportement perturbatif. Au contraire, leur intensité est quasiment constante sur une large gamme spectrale. Avec les lasers les plus courants aujourd'hui, le spectre du rayonnement émis se situe typiquement dans la gamme $\sim 10 - 100$ eV, appelée domaine extrême ultraviolet (XUV). Ce phénomène a été observé pour la première fois par [Ferray et al., 1988] et [McPherson et al., 1987]. Assez rapidement, [Farkas et Tóth, 1992] proposent d'utiliser ce spectre très large pour synthétiser une impulsion très brève. Ces grandeurs sont en effet reliées par la relation de Cauchy-Schwarz : plus le spectre est large, plus l'impulsion sera brève. Il a cependant fallu attendre 2001 pour observer ces impulsions ultracourtes, à cause de la difficulté de mesurer la phase spectrale de l'émission. [Hentschel et al., 2001, Paul et al., 2001] parvinrent à mesurer cette phase grâce à la technique RABBIT, démontrant la génération d'impulsions ayant une durée de l'ordre de 200×10^{-18} s = 200 attosecondes.

Pour généraliser le principe du transfert de moment angulaire dans la génération de seconde harmonique (SHG) à la GHOE, il reste un sujet à élucider : la conservation du moment angulaire dans le processus de GHOE. À la différence de la SHG, la GHOE est un phénomène non-perturbatif, et est de nature physique très différente. Si la conservation de l'énergie ou de la quantité de mouvement y sont observées de façon routinière, celle du MAO et du MAS le sont beaucoup moins. Il nous faudra d'abord étudier l'efficacité du processus, si le laser de génération porte un des deux moments angulaires. Si des harmoniques sont effectivement générées, nous chercherons à caractériser le moment angulaire porté par chacune. Bien sûr, le moment angulaire doit être conservé de manière globale, mais est-il directement transféré au

rayonnement XUV, ou bien en partie absorbé par le milieu gazeux de génération ? La GHOE est souvent décrite comme un processus paramétrique où un photon de l'harmonique d'ordre q est issu de l'absorption de q photons du laser de génération. Nous pouvons tester cette représentation : si le moment angulaire suit cette loi, chaque harmonique devrait porter q fois le moment angulaire du fondamental. Une des questions suivantes est celle de l'impulsion attoseconde résultante : par exemple, si chaque harmonique porte un moment angulaire orbital, elle a un profil de phase particulier. Quel est alors le profil spatial et la durée de l'impulsion composée de la totalité des harmoniques émises ?

Objectifs

Dans cette thèse, nous étudierons la GHOE à partir d'un laser impulsif infrarouge dont on contrôle le moment angulaire. On cherchera à démontrer la génération de rayonnement XUV ultra-court de MAS ou de MAO bien contrôlés, qui constituerait une source de lumière unique. Dans la [première](#) partie, nous introduisons les bases théoriques et expérimentales de la génération d'harmonique d'ordre élevé dans le cas le plus usuel. Nous présentons un modèle assez simple rendant compte d'une grande partie des caractéristiques du rayonnement. Ensuite, nous décrivons la mise en œuvre expérimentale de la GHOE et montrons les résultats typiquement obtenus.

Dans la [deuxième](#) partie nous proposons une étude générale, théorique, du moment angulaire de la lumière. Nous commençons par une description classique du moment angulaire d'un objet, puis de la lumière. Nous étudions ensuite l'équation d'onde, ce qui nous permet d'obtenir la forme de certaines familles de modes du champ, et en particulier celle des modes de Laguerre-Gauss mentionnés plus haut. Nous adoptons alors une description quantique, faisant apparaître naturellement la conservation des différentes propriétés de la lumière, ainsi que la séparation entre MAS et MAO. Enfin, nous empruntons le formalisme de l'électrodynamique quantique pour définir ces deux quantités pour un photon. Nous discutons au passage de la séparabilité des deux composantes de moment angulaire. Ce formalisme est finalement utilisé pour trouver des modes du champ ayant un moment angulaire bien défini, puis pour étudier l'interaction entre une onde portant du moment angulaire avec un atome.

Avec ces outils en main, nous étudions expérimentalement la GHOE à partir d'un faisceau de Laguerre-Gauss dans la [partie 3](#). Après avoir expliqué comment contrôler le MAO dans l'infrarouge, nous démontrons la possibilité de générer un rayonnement harmonique. Nous analysons ensuite ses propriétés spatiales, qui à l'aide de calculs analytiques et de simulations numériques, nous renseignent sur la conservation du MAO dans le processus. Nous obtenons ainsi le MAO, ℓ , porté par chaque

harmonique émise. Enfin, nous réalisons des mesures de phase spectrale, nous permettant d'étudier la structure spatio-temporelle du train d'impulsions attosecondes généré. Pour terminer nous étudions le rôle du second indice des modes de LG, p , et montrons qu'on peut également agir sur sa valeur.

Dans la [quatrième](#) et dernière partie, nous nous intéressons à la composante de spin du moment angulaire de la lumière. Nous étudions le comportement de la GHOE si le laser de génération est polarisé circulairement et montrons en particulier que l'efficacité du processus est nulle dans ce cas. Nous répondons à cette difficulté en utilisant une résonance du gaz de génération, ce qui nous permet de générer un rayonnement XUV intense et fortement polarisé. Cela nous permet de réaliser des mesures auparavant réservées aux sources synchrotrons mentionnées plus haut. Nous choisissons d'étudier l'interaction du rayonnement harmonique avec des molécules chirales, et plus précisément de mesurer leur dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD). Après avoir présenté les résultats de ces expériences, nous les comparons à ceux obtenus sur une source synchrotron dans des conditions similaires. Pour terminer, nous détaillons comment ce dichroïsme peut également être utilisé, non pas pour caractériser la molécule grâce à la lumière, mais pour mesurer l'état de polarisation de la lumière grâce à la molécule.

Enfin, nous présentons une conclusion générale de ce manuscrit, et développons les perspectives ouvertes par ce travail de thèse. Nous discutons des applications envisagées pour ces impulsions XUV au moment angulaire contrôlé, dont certaines sont déjà à l'étude, et du futur des expériences de PECD présentées ici, notamment de la possibilité de leur ajouter une résolution temporelle femto ou attoseconde.

PREMIÈRE PARTIE

LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ : BASES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

THÉORIE DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) est un phénomène de champ fort observé pour la première fois en 1987 par [McPherson et al., 1987] et [Ferray et al., 1988]. En soumettant un gaz d'atomes ou de molécules à un champ laser dans le bon régime d'intensité et d'accord de phase, on assiste à la génération des harmoniques de la fréquence optique du laser de génération. De manière remarquable, ce processus est non-perturbatif : l'intensité de la q -ième harmonique n'évolue pas en I_0^q , où I_0 est l'intensité du laser incident. C'est ce phénomène de GHOE qui nous a servi de base à l'étude des transferts de moments angulaires du visible vers l'XUV dans l'intégralité de cette thèse. Dans cette partie, nous présentons d'abord la théorie le décrivant, avant d'expliquer comment il est mis en œuvre expérimentalement dans le cas le plus simple.

En 1993, [Schafer et al., 1993] et [Corkum, 1993]¹ proposent un modèle semi-classique simple expliquant le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Il permet une compréhension qualitative du phénomène.

1.1 Modèle à 3 étapes

Le modèle proposé se décompose en trois étapes. On commence par soumettre le gaz cible au champ électrique d'un faisceau laser intense, ce qui abaisse la barrière de potentiel des atomes² du gaz. Le champ laser est choisi pour abaisser largement cette barrière quand il est maximal, sans toutefois la supprimer. Un paquet d'onde électronique (POE) peut alors être émis par *ionisation tunnel*. Ensuite, ce POE est accéléré par le champ laser dans le continuum. Quand le champ laser change de signe, il est freiné puis réaccéléré vers son atome parent. Enfin, lorsque le POE passe à proximité de l'atome, il a une certaine probabilité de recombiner sur l'état fondamental. L'énergie acquise lors de la propagation dans le continuum est alors restituée sous forme de photons qui, comme on le verra, ont une énergie dans l'extrême ultraviolet (XUV). Dans les paragraphes suivants nous décrivons successivement ces trois étapes.

1. Ces travaux ont eu un précurseur significatif : le modèle de "l'antenne atomique" [Kuchiev, 1987].

2. Par commodité on parlera d'atomes, en gardant à l'esprit qu'il est aussi possible d'utiliser des molécules.

1.1.1 Première étape : ionisation tunnel

Considérons un atome isolé dans son état fondamental. Un électron dans cet état est soumis au potentiel coulombien du noyau, de la forme³ $V_0 = -1/r$ (figure 1.1.a). L'énergie du niveau fondamental est égale à l'opposée du potentiel d'ionisation de l'atome considéré, par exemple $-I_p = -15.8$ eV pour l'argon, gaz communément utilisé en GHOE. On ajoute un champ électrique polarisé linéairement, que l'on note $E(t) = E_x \cos(\omega_0 t) e_x$, où e_x et ω_0 sont respectivement l'axe de polarisation et la fréquence angulaire du champ. Le potentiel ressenti par l'électron devient :

$$V(x,t) = V_0(x) + E(t)x. \quad (1.1)$$

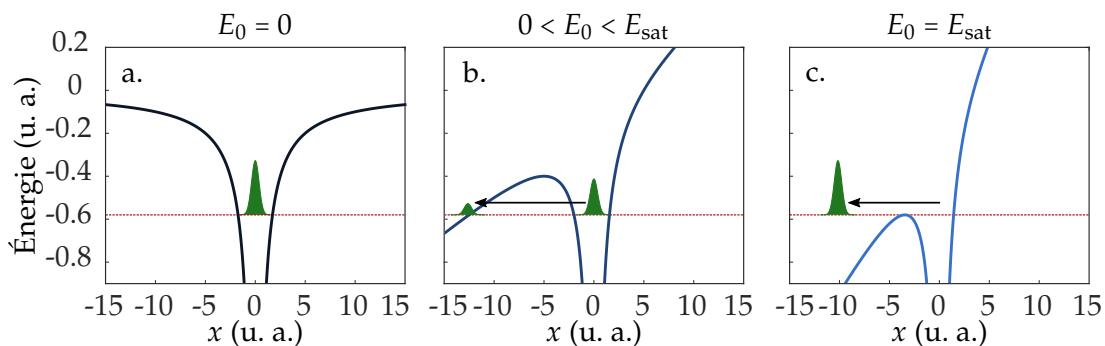


FIGURE 1.1 – Potentiels ressentis par l'électron dans le cas de l'argon ($I_p = 15.8$ eV = 0.58 u.a., représenté par la ligne pointillée). (a) En l'absence de champ électrique, (b) En présence d'un champ $E = 0.04$ u.a., (c) En présence d'un champ $E = E_{\text{sat}} = 0.084$ u.a.

Comme illustré sur la figure 1.1.b, la barrière de potentiel est abaissée d'un côté. Si le champ est assez fort, une partie du POE peut la traverser par effet tunnel, selon une probabilité qui dépend de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière. Dans le cas extrême, la barrière peut être totalement supprimée (figure 1.1c) et la probabilité d'ionisation est égale à 1. Ce cas est réalisé pour une intensité que l'on note I_{sat} . Considérons que le champ soit maximum à l'instant considéré : $E = E_0 > 0$. La barrière est donc abaissée pour $x < 0$. À l'intensité de saturation, le maximum de la barrière de potentiel est égal à $-I_p$, obtenu en x_0 tel que $V'(x_0) = 0$, c'est-à-dire $x_0 = -1/\sqrt{E_0}$. On a alors $-I_p = -2\sqrt{E_0}$, soit $I_{\text{sat}} = I_p^4/16$. Dans des unités plus habituelles, on a $I_{\text{sat}}(\text{W/cm}^2) = 4 \times 10^9 I_p(\text{eV})^4$. Le tableau 1.1, tiré de [Gruson, 2015], donne les valeurs obtenues pour les gaz rares, couramment utilisés en GHOE.

Pour que l'ionisation tunnel ait lieu, il faut que l'intensité utilisée soit plus faible que l'intensité de saturation, de l'ordre de 10^{14}W/cm^2 . De plus, la barrière tunnel doit être abaissée pendant une durée suffisante. Cette durée est caractérisée par le paramètre de Keldysh [Keldysh, 1964], défini par $\gamma = \sqrt{I_p/U_p}$, où $U_p = I_0 e^2 / 2\omega_0^2 \epsilon_0 m c$ est

3. On utilise les unités atomiques.

Gaz	I_p (eV)	I_{sat} (10^{14} W/cm 2)
He	24.58	14.62
Ne	21.56	8.65
Ar	15.76	2.47
Kr	14.00	1.54
Xe	12.13	0.87

TABLEAU 1.1 – Potentiel d’ionisation et éclairement de saturation de différents gaz rares. Tiré de [Gruson, 2015].

l’énergie pondéromotrice du champ. Pour que l’ionisation tunnel domine, γ doit être très petit devant 1. L’application numérique pour un laser ayant une longueur d’onde de 800 nm montre que l’intensité nécessaire est de l’ordre de 10^{13} W/cm 2 . La gamme d’intensité où la GHOE est possible est donc assez réduite. Pour atteindre ce régime d’intensité, on utilisera des lasers de haute énergie délivrant des impulsions courtes temporellement, de l’ordre de 10-100 fs (1 fs = 10^{-15} s).

1.1.2 Deuxième étape : Propagation dans le continuum et recombinaison radiative

On considère ensuite le paquet d’onde électronique sorti du puits de potentiel coulombien. On suppose alors que sa dynamique n’est gouvernée que par le champ laser, suffisamment fort pour négliger les effets à longue portée du potentiel atomique. Le champ étant assez fort, on peut utiliser une description classique de la dynamique du POE. La seule force agissant sur l’électron est la force de Lorentz, on a donc :

$$m\ddot{x} = -eE_0 \cos(\omega_0 t). \quad (1.2)$$

Pour les conditions initiales, on note t_i l’instant où le POE est ionisé, et on suppose $x(t_i) = 0$ et $\dot{x}(t_i) = 0$, c’est-à-dire que l’on néglige le mouvement à travers la barrière tunnel et que l’on suppose qu’il perd toute son énergie cinétique en la traversant. On intègre 1.2 pour obtenir :

$$\dot{x} = -\frac{eE_0}{m\omega_0} [\sin(w_0 t) - \sin(w_0 t_i)] \quad (1.3)$$

$$x = \frac{eE_0}{m\omega_0^2} [\cos(w_0 t) - \cos(w_0 t_i)] + \frac{eE_0}{m\omega_0} \sin(w_0 t_i)(t - t_i) \quad (1.4)$$

L’électron oscille donc dans le champ selon la direction e_x et retourne périodiquement en $x = 0$, c’est-à-dire sur son atome parent. Au voisinage de l’atome, l’électron peut recombiner et émettre un photon. En notant E_c l’énergie acquise par l’électron dans le continuum, la conservation de l’énergie à l’instant de recombinaison

s'écrit :

$$\hbar\omega = I_p + E_c \quad (1.5)$$

où ω est la pulsation du photon émis. L'équation 1.4 suggère que des photons peuvent être émis à chaque oscillation de l'électron autour de son atome. Toutefois, si la dynamique du POE dans la direction x est bien décrite classiquement, elle l'est beaucoup moins dans la direction transverse à sa trajectoire. En pratique, le POE s'étale dans la dimension transverse au cours de sa propagation. La probabilité de recombinaison en $x = 0$ diminue donc à chaque période, à tel point que seul le premier retour en $x = 0$ est significatif. Ainsi, pour une intensité laser et un instant d'ionisation donnés, on a un unique instant de recombinaison t_r obtenu en résolvant 1.4 pour $x = 0$. On calcule alors l'énergie $E(t_r) = E_c$. Sur la figure 1.2 est tracée E_c en fonction du temps pour une intensité laser de $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

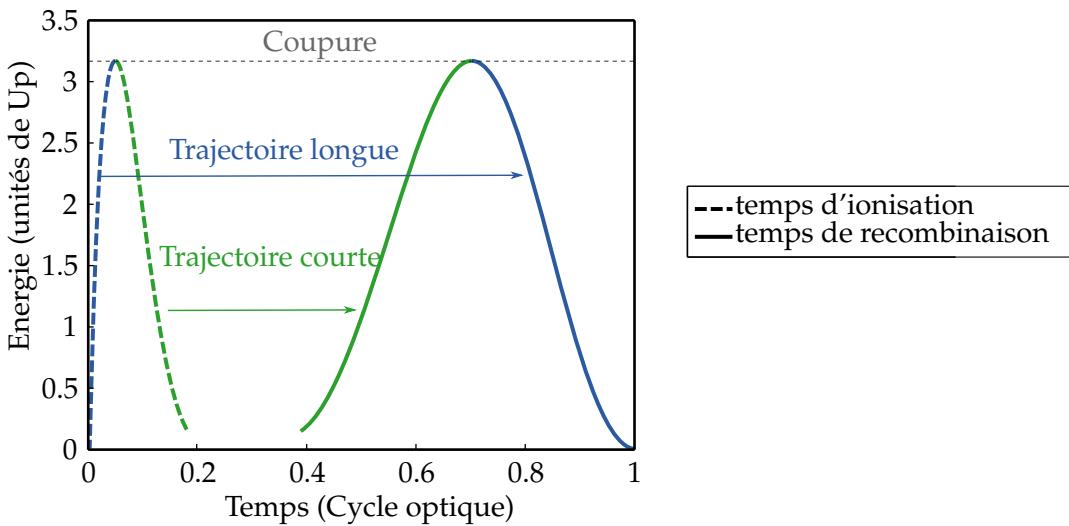


FIGURE 1.2 – Énergie à la recombinaison et instants d'ionisation et de recombinaison dans l'argon pour une intensité de $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Les instants d'ionisations sont en pointillés et les instants de recombinaison sont en traits pleins. La ligne pointillée horizontale indique l'énergie maximale, appelée énergie de coupure.

On observe que l'énergie acquise par l'électron dans le continuum présente un maximum qui vaut $E_c^{\max} = 3.17U_p$. C'est l'énergie maximale qui pourra être convertie en énergie de photon, appelée *énergie de coupure*. Classiquement, on voit qu'elle correspond à la dynamique de l'électron dans le continuum. L'énergie de photon maximale sera donc $\hbar\omega = I_p + 3.17U_p$. De plus, on voit que pour chaque valeur d'énergie on a deux solutions possibles. L'électron peut donc avoir deux trajectoires différentes amenant à la même énergie à la recombinaison. On les appelle trajectoires courtes et longues, de part la longueur d'excursion de l'électron dans le continuum. Pour la trajectoire courte (resp. longue), l'énergie diminue (resp. augmente) avec l'instant d'ionisation. Les deux trajectoires convergent pour devenir indiscernables à l'énergie de coupure.

Le processus décrit ici se produit à chaque fois que le champ électrique est assez fort pour abaisser le potentiel d'un côté ou de l'autre de l'atome, c'est-à-dire à chaque maximum et minimum du champ. Il a donc une périodicité de $T/2$, où $T = 2\pi/\omega_0$ est la période du laser de génération. Cette périodicité temporelle se traduit par une périodicité de $2\omega_0$ dans le domaine fréquentiel. Pour une impulsion de génération assez longue, le spectre du rayonnement émis est donc un peigne d'harmoniques séparées de $2\omega_0$. De plus, le milieu de génération étant centro-symétrique, seules les harmoniques impaires sont émises.

Le modèle présenté ici est semi-classique : l'étape d'ionisation tunnel est décrite quantiquement, tandis que la propagation de l'électron est considérée classiquement. Il donne une image simple du processus et donne accès à des valeurs importantes telles que l'énergie de coupure et les instants d'ionisation et de recombinaison. Pour en étudier la validité, il est nécessaire de la comparer à une approche plus rigoureuse en effectuant un traitement quantique.

1.2 Description quantique de la GHOE : le modèle de Lewenstein

En 1994, Maciej Lewenstein a développé un traitement complètement quantique de la GHOE [Lewenstein et al., 1994]. Nous décrivons ici succinctement les bases de ce modèle. On considère un seul électron actif soumis au champ électrique $E(t)$. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \left(-\frac{\nabla_r^2}{2} + V_0(x) + E \cdot x \right) |\psi(t)\rangle. \quad (1.6)$$

On fait alors les approximations suivantes :

- Seul l'état fondamental de l'atome est considéré. Ceci est valable dans le régime d'ionisation tunnel ($\gamma \ll 1$), dans lequel le laser n'induit pas de transfert de population significatif vers les états excités.
- Dans le continuum, l'électron est insensible au potentiel coulombien. C'est l'approximation de champ fort (SFA, *Strong Field Approximation*).
- On néglige la déplétion de l'état fondamental. Ceci est valable si l'intensité laser est inférieure à l'intensité de saturation déterminée plus haut.

Avec ces approximations, on calcule le moment dipolaire $x(t) = \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle$, qui s'écrit [Lewenstein et al., 1994] :

$$x(t) = -i \int_0^t dt_i \int dp d_{p+A(t)}^* e^{iS(p,t_i,t)} E(t_i) d_{p+A(t_i)}, \quad (1.7)$$

où \mathbf{p} est le moment canonique, \mathbf{d} est un dipôle de transition, \mathbf{A} est le potentiel vecteur du champ électromagnétique et S est appelée *intégrale d'action*. Le modèle à trois étapes se retrouve en lisant cette expression de droite à gauche :

- À l'instant d'ionisation t_i , une partie du POE passe d'un état lié à un état du continuum par une transition dipolaire. \mathbf{p} étant le moment canonique, l'impulsion vaut à cet instant $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)$. L'amplitude de la transition dipolaire s'écrit donc $E(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}$.
- Entre l'instant t_i et t_r , le POE se propage dans le continuum et acquiert une phase notée $S(\mathbf{p}, t_i, t_r)$. Cette phase vaut :

$$S(\mathbf{p}, t_i, t_r) = - \int_{t_i}^{t_r} \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right) dt'. \quad (1.8)$$

- Si la recombinaison à lieu à un instant t_r , le POE a une impulsion de $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r)$. La recombinaison est une transition dipolaire électrique, dont la probabilité vaut $d_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_r)}^*$. Le dipôle de recombinaison est en effet le conjugué du dipôle de photoionisation.

Dans l'équation 1.7, on somme sur tous les instants d'ionisation et les moments canoniques possibles, c'est-à-dire sur toutes les trajectoires électroniques possibles. Pour obtenir le spectre harmonique, on calcule la transformée de Fourier du moment dipolaire :

$$\mathbf{x}(\omega_q) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{x}(t_r) e^{i\omega_q t_r} dt_r = \int_{-\infty}^{\infty} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d\mathbf{p} \mathbf{b}(t_r, t_i, \mathbf{p}) e^{i\phi_q(t_r, t_i, \mathbf{p})}, \quad (1.9)$$

où on a noté ω_q la fréquence angulaire de l'harmonique d'ordre q . Cette expression peut s'interpréter comme une intégrale sur les chemins quantiques possibles [Salières et al., 2001], où l'amplitude de chaque chemin est $\mathbf{b}(t, t_i, \mathbf{p})$, tandis que la phase vaut :

$$\phi_q(t_r, t_i, \mathbf{p}) = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right) dt'. \quad (1.10)$$

La génération d'harmonique est alors vue comme une somme cohérente sur tous les chemins quantiques. Cependant, le calcul est rendu difficile par l'infinité de chemins possibles. On cherche alors les chemins quantiques dominant l'intégrale 1.9. On applique pour ce faire le principe de la *phase stationnaire* : en général, la phase ϕ_q varie beaucoup plus vite avec les paramètres du problème que l'amplitude. Un chemin dont la phase varie beaucoup aura une contribution négligeable, les différentes contributions s'annulant dans la somme. On cherche donc les chemins dont la phase est stationnaire : $\nabla \phi_q(t_r, t_i, \mathbf{p}) = 0$, où la différentiation est effectuée sur tous les paramètres. La résolution de cette équation permet de déterminer t_i , t_r et \mathbf{p} . Le comportement obtenu est alors remarquablement proche de celui décrit par le modèle semi-classique : on retrouve deux trajectoires dominantes, analogues aux courtes et longues décrites plus haut. On observe toutefois une légère différence

sur les différents instants ainsi qu'une correction à la loi de coupure. Notons pour terminer qu'aucune trajectoire quantique supplémentaire n'a été observée expérimentalement à ce jour, bien que la théorie prédisse leur existence.

1.3 Phases spatiale et spectrale des trajectoires quantiques

Le modèle développé ici nous renseigne sur de nombreuses propriétés des harmoniques émises. Nous nous intéressons ici à leur phase spectrale et spatiale.

1.3.1 Phase spectrale des harmoniques d'ordre élevé

Nous avons déjà vu que le spectre émis dans la GHOE était composé des harmoniques impaires du laser de génération. On dispose alors d'un rayonnement très large spectralement, qui peut se traduire par une impulsions ultra-brèves dans le domaine temporel. Ceci est possible si les différentes harmoniques ont une phase spectrale relative bien définie. On considère ici le spectre composé de N harmoniques supposées monochromatiques d'amplitude spectrale A_q et de phase spectrale ϕ_q . Ceci revient à considérer l'impulsion femtoseconde de génération comme infiniment longue. Le profil temporel de l'émission s'écrit alors :

$$I(t) = \left| \sum_{q=1}^N A_q e^{-i\omega_q t + i\phi_q} \right|^2 \quad (1.11)$$

Étudions le profil temporel de l'émission pour différentes phases harmoniques :

- Si ϕ_q est constante quelque soit q , l'impulsion est dite limitée par transformée de Fourier. Sa durée est alors minimale étant donnée sa largeur spectrale.
- Si ϕ_q est linéaire avec q , le profil temporel est le même que précédemment mais décalé temporellement de $t_e = \partial\phi_q/\partial\omega$, grandeur appelée temps d'émission⁴.
- Si ϕ_q a un autre comportement, alors l'impulsion est plus longue que celle donnée par la limite de Fourier. $t_e(\omega_q)$ est alors vu comme le retard de groupe de l'impulsion. Dans le cas extrême où la phase entre chaque harmonique est aléatoire, l'émission lumineuse devient continue. Il est donc important de connaître $t_e(\omega_q)$ pour l'étude et la mise en forme d'impulsions attosecondes.

4. On se reporterà à [Joffre, 2006] pour une discussion complète de la phase spectrale d'impulsions ultrabrèves, des problèmes qu'elle induit et également d'exemples d'applications où elle est contrôlée.

[Mairesse, 2005] montre que dans le modèle SFA présenté plus haut, $t_e(\omega_q)$ est directement donné par le temps de recombinaison $t_r(\omega_q)$. La figure 1.2, issue du modèle semi-classique, montre que t_e n'est pas constant avec ω_q . La figure 1.3 donne le résultat d'un calcul quantique complet dans l'argon. On y voit que t_e évolue quasiment linéairement avec ω_q . Cette pente linéaire correspond à une phase spectrale quadratique, qui va élargir le profil temporel de l'impulsion attoseconde.

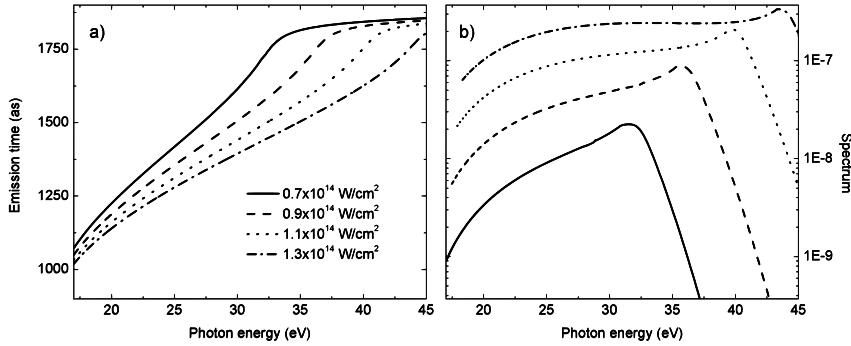


FIGURE 1.3 – Temps d'émission (gauche) et intensité harmonique (droite) en fonction de l'énergie de photon harmonique et pour différentes intensités de génération. Calcul fait pour l'argon en ne considérant que la trajectoire courte de la GHOE. Tiré de [Diveki, 2011].

Cette pente linéaire, couramment appelée *atto-chirp*, est donc intrinsèque au mécanisme de génération lui-même [Kazamias et Balcou, 2004]. Elle peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la technique RABBIT [Dinu et al., 2003, Mairesse et al., 2003], dont il sera question à la partie 11.1. Sa mesure permet également de la compenser, de sorte à comprimer les impulsions attosecondes générées.

1.3.2 Phase spatiale des trajectoires quantiques

Nous avons jusqu'à présent considéré un unique atome émettant un rayonnement harmonique. En réalité, le faisceau de génération a une extension transverse bien plus large qu'un atome, le rayonnement émis est donc la somme cohérente de la contribution de chaque atome unique. Si le faisceau de génération a un profil d'intensité transverse gaussien, son intensité n'est pas uniforme. Nous allons voir que cela se traduit par une phase spatiale non homogène dans l'émission harmonique. On utilise les coordonnées cylindriques (r, θ, z) . En un point (r, θ) dans le plan transverse, la phase du champ harmonique pour la trajectoire j est donnée par :

$$\phi_q^j = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left(\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right) dt', \quad (1.12)$$

où t_i , t_r et \mathbf{p} sont les solutions des équations de phase stationnaire. La phase dépend de l'intensité via le potentiel vecteur $\mathbf{A}(t)$.

Sur la figure 1.4, tirée de [Varjú et al., 2005], est tracée ϕ_q^j en fonction de l'intensité I pour l'harmonique 19 et pour les deux premières trajectoires quantiques. On observe une dépendance quasiment linéaire, de pente beaucoup plus forte pour la trajectoire longue. Pour les harmoniques loin de l'énergie de coupure, on approxime une dépendance linéaire :

$$\phi_q^j = -\alpha_q^j I, \quad (1.13)$$

où α_q^j est le coefficient de proportionnalité exprimé en $\text{rad cm}^2 \text{W}^{-1}$. Cette phase est appelée *phase atomique*. α_q^{courte} est de l'ordre de $-1 \text{ rad cm}^2 \text{W}^{-1}$ tandis que $\alpha_q^{\text{longue}} \sim -25 \text{ rad cm}^2 \text{W}^{-1}$. Sur le panneau de droite de la figure 1.4 est tracé $\partial\phi_q^j/\partial I$ en fonction de l'ordre harmonique. α_q^{courte} est donc une fonction croissante de l'ordre harmonique, tandis que α_q^{longue} est décroissante. Dans la coupure, les deux trajectoires se confondent et convergent vers $\approx -12 \text{ rad cm}^2 \text{W}^{-1}$

Si on considère maintenant la phase macroscopique du faisceau $\phi_q^j(r, \theta)$ pour une intensité gaussienne, on aura une courbure de phase : la dépendance en intensité du dipôle harmonique modifie la divergence de chaque harmonique. Pour les harmoniques les plus basses, les trajectoires longues auront une divergence bien plus grande que les courtes. Quand l'ordre harmonique augmente, la divergence des trajectoires courtes (resp. longues) augmente (resp. diminue) jusqu'à se confondre à la coupure. Cet effet est bien visible sur les spectres expérimentaux présentés plus loin (figure 2.5). Il jouera également un rôle central dans la GHOE par un faisceau de Laguerre-Gauss (chapitre 12).

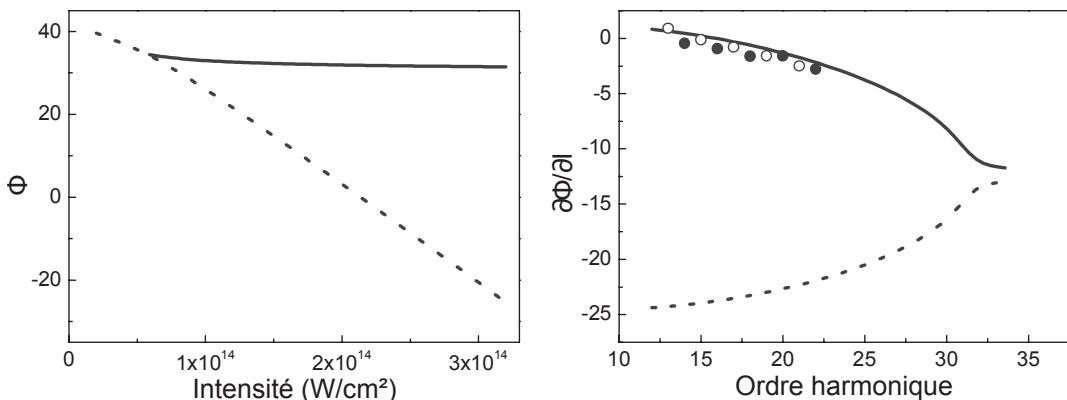


FIGURE 1.4 – Variation de la phase ϕ_q^j avec l'intensité (gauche). Le calcul est réalisé pour l'harmonique 19. Variation de $\partial\phi_q^j/\partial I$ avec l'ordre harmonique (droite), à une intensité de $1.5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$. Les lignes continues (resp. pointillées) correspondent aux trajectoires courtes (resp. longues).

1.3.3 Accord de phase

Ces considérations nous amènent à discuter d'un dernier point : l'accord de phase dans la GHOE. Nous avons déjà mentionné que le rayonnement était la somme cohérente de la contribution de chaque atome dans la zone d'interaction. Cette somme doit être réalisé selon la dimension transverse, (r, θ) , et longitudinale, z . Si les différentes contributions ne sont pas en phase, des interférences destructives empêcheront l'émission macroscopique de rayonnement XUV. La compréhension de ce phénomène est essentielle pour expliquer les propriétés macroscopiques du rayonnement [Salieres et al., 1995] et pour optimiser le rendement du processus [Kazamias et al., 2003].

Notons \mathbf{k}_q le vecteur d'onde de l'harmonique d'ordre q et \mathbf{k}_1 celui du faisceau gaussien de génération. À ces deux quantités s'ajoutent des termes de désaccord de phase dus à la phase atomique ainsi qu'à la dispersion électronique et ionique, que l'on note $\Delta\psi_q(r, \theta)$. La condition d'accord de phase pour l'harmonique q s'écrit alors [Balcou et al., 1997] :

$$\mathbf{k}_q(r, \theta, z) = q\mathbf{k}_1(r, \theta, z) + \Delta\psi_q(r, \theta, z) \quad (1.14)$$

[Balcou et al., 1997] évaluent le désaccord de phase $|\delta k_q| = |\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 - \Delta\psi_q|$, en négligeant les effets de dispersion sur le laser. La figure 1.5 montre ce désaccord de phase pour les trajectoires courtes et longues.

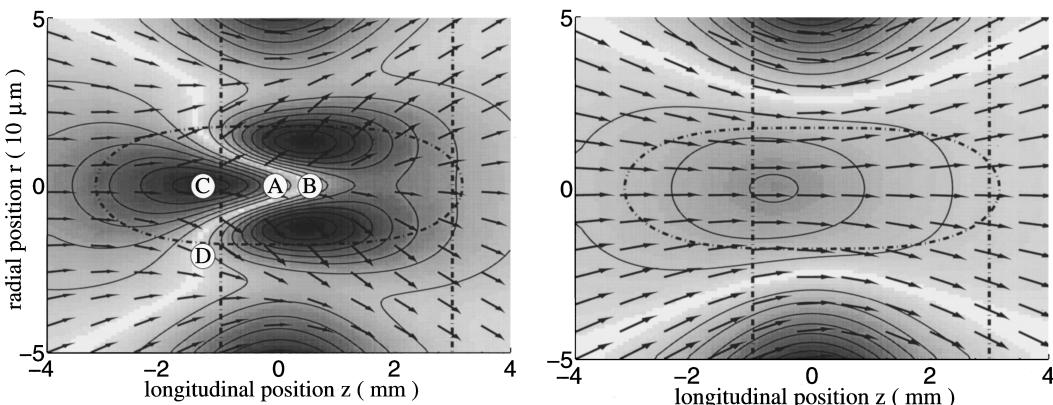


FIGURE 1.5 – Désaccord de phase pour les trajectoires longues (gauche) et courtes (droite). Les zones les plus claires indiquent un bon accord de phase. Les pointsillés verticaux indiquent les positions des optima de génération d'harmonique. Les flèches représentent la direction d'émission du champ harmonique. Le calcul a été réalisé à une intensité de $6 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ dans le néon, pour l'harmonique 45. Le paramètre confocal est de 5 mm. Tiré de [Balcou et al., 1997].

Étudions le cas de la trajectoire longue. On observe une structure particulière, en forme de "moustache de morse". On a deux zones notée B et D où le désaccord de phase est minimisé. La zone notée B est située sur l'axe optique mais est très fine,

tandis que la zone D est assez étendue et est située en dehors de l'axe optique. De par le volume disponible, la génération d'harmonique proviendra principalement de la zone D. Les flèches indiquent une émission très divergente, ce qui est dû à l'effet de la phase atomique décrit plus haut. Notons également que la zone D se situe en amont de $z = 0$, position du foyer du laser de génération. Pour la trajectoire courte (panneau de droite), le comportement est plus simple : on a un maximum du désaccord de phase vers $z \approx -0.5$ mm, qui diminue ensuite dans toutes les directions. Si on s'éloigne trop du foyer laser, l'intensité devient trop faible pour avoir une génération efficace. [Balcou et al., 1997] montrent que l'optimum se situe à $z = 3$ mm, où on a un désaccord faible sur un grand volume.

En conclusion, nous avons mis en évidence deux familles de trajectoires électriques, qui donnent naissance à deux composantes dans l'émission harmonique ayant des propriétés différentes. Finalement, nous avons vu que l'accord de phase permet de favoriser l'une ou l'autre : la trajectoire courte sera accordée lorsque le foyer optique se situe en amont du jet de gaz, tandis que la longue le sera lorsqu'il se situe en aval. Pour une description plus complète de la théorie de la GHOE, on se reportera à [Scrinzi et al., 2006] et à [Smirnova et Ivanov, 2014]. Le modèle SFA présenté ici est la base des calculs numériques présentés plus loin (partie 10.3), qui prendront en compte tous les effets de propagation et d'accord de phase dans le milieu. Dans la suite de cette partie, nous expliquons comment réaliser une expérience de GHOE dans le cas habituel d'un faisceau de génération gaussien polarisé linéairement.

ASPECTS EXPÉRIMENTAUX DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES
D'ORDRE ÉLEVÉ

2.1 Système laser

Toutes les expériences présentées dans ce chapitre et dans la partie III ont été réalisées sur le laser LUCA (Laser Ultra-Court Accordable) du LIDYL au CEA Saclay. Il s'agit d'un laser basé sur la technique "Chirped Pulse Amplification" utilisant le titane saphir comme milieu à gain. Partant d'un oscillateur femtoseconde oscillant autour de 800 nm, le faisceau est étalé temporellement avant d'être amplifié d'abord dans un amplificateur régénératif, puis dans un amplificateur multi-passages. Il est finalement recomprimé dans un compresseur à réseaux [Strickland et Mourou, 1985]. La spécificité de ce système est l'insertion récente, juste avant la compression, d'un étage de filtrage modal [Mahieu et al., 2015]. Il s'agit d'une fibre creuse de 30 cm de long et 128 μm de diamètre dans laquelle le faisceau est injecté avant d'être collimaté de nouveau. Ceci a pour effet de sélectionner un mode de propagation très proche d'un mode gaussien pur. Finalement on obtient des impulsions dont l'intensité a une enveloppe temporelle gaussienne de largeur à mi-hauteur $\tau = 50 \text{ fs}$ et un profil spatial gaussien de largeur $w_0 = 15 \text{ mm} \approx \frac{1}{e^2}$. La longueur d'onde utilisée est 792 nm, et l'énergie par impulsion est de 35 mJ pour un taux de répétition de 20 Hz.

2.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

Nous commençons par mettre en forme le faisceau laser : son diamètre est ajusté à l'aide d'un iris et son énergie est ajustée grâce à un atténuateur constitué d'une lame demi-onde et d'une paire de polariseurs. À la sortie de cet atténuateur, la polarisation du laser est verticale (S). Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille dans un jet de gaz délivré par une vanne pulsée à la fréquence du laser par un système piezo-électrique (Attotech). L'utilisation d'une vanne pulsée permet de n'envoyer du gaz que lorsque le faisceau laser est présent, ce qui limite la pression résiduelle dans les chambres à vide. Ainsi, on peut atteindre une pression assez élevée ($\approx 10 \text{ mbar}$) dans la région focale sans que l'émission harmonique ne soit réabsorbée par le gaz résiduel. Un autre paramètre important est le diamètre de l'orifice de la vanne (ici, 150 μm) : en choisissant un diamètre faible, on crée une extension supersonique

du gaz ce qui garantit une longueur d'interaction avec le laser courte dans la direction longitudinale. On s'approche ainsi des conditions idéales d'un plan d'atomes, ce qui limite l'importance des effets d'accord de phase dans la GHOE.

Le choix du gaz dépend de l'expérience réalisée : on peut par exemple utiliser une molécule dont on étudie la réponse - c'est le principe de la spectroscopie harmonique. Dans notre cas le gaz n'est pas l'objet d'étude et on préférera utiliser un système simple, facile à se procurer, et ayant une grande section efficace. Le gaz le plus courant est l'argon, qui est peu coûteux et génère de manière très efficace. Son potentiel d'ionisation est de 15.76 eV, ce qui donne une énergie de coupure assez faible et qui empêche de générer des ordres harmoniques très élevés. Dans les cas où on désire générer des ordres élevés et nombreux, on pourra utiliser d'autres gaz rares comme le Néon ($I_p = 21.6$ eV), bien que la génération soit moins efficace.

Pour notre système, les paramètres nominaux sont :

- Le diamètre avant focalisation $\mathcal{O} \approx 10\text{-}15$ mm,
- L'énergie par impulsion de l'ordre de $E = 1\text{-}3$ mJ,
- La lentille de longueur focale $f = 1$ m.

Pour connaître la valeur de l'intensité pic au foyer, le profil du faisceau après focalisation peut être calculé numériquement. Le champ avant la lentille est défini dans les coordonnées cylindriques (R, θ) par :

$$E(R, \theta) = \sqrt{I_0} \exp\left(-\frac{R^2}{w_0^2}\right) \times H\left(\frac{\mathcal{O}}{2} - R\right),$$

où w_0 est la largeur du faisceau collimaté avant l'iris, \mathcal{O} est le diamètre de l'iris, H est la fonction de Heaviside, et $I_0 = \frac{2E\sqrt{\frac{4\log 2}{\pi w_0^2}}}{\tau\pi w_0^2}$. La focalisation d'un faisceau par une lentille mince peut être calculée par une transformée de Fourier (voir [Goodman, 2005], un des ouvrages de référence pour l'optique de Fourier, et [Tan] pour des exemples d'implémentations numériques). Ces calculs permettent d'étudier l'influence des différents paramètres. Par exemple, on peut faire varier le diamètre de l'iris : la Figure 2.1 montre le profil du faisceau au foyer quand \mathcal{O} varie entre 5 et 25 mm. On voit alors que l'intensité pic au foyer part d'une valeur $< 10^{13}$ et monte jusqu'à 10×10^{14} W/cm. On se trouve donc parfaitement dans le régime d'intensité nécessaire à la génération d'harmonique : l'intensité est suffisante pour enclencher une ionisation tunnel mais reste assez faible pour ne pas ioniser et dépléter tout le milieu.

Les harmoniques d'ordre élevé du laser infrarouge sont ainsi générées par le gaz injecté près du foyer de la lentille. Pour leur détection et caractérisation, nous avons utilisé d'une part un spectromètre électronique à temps de vol, d'autre part un spectromètre de photons. Le premier requiert un rayonnement focalisé alors que le second accepte en entrée un rayonnement divergent. Afin de pouvoir utiliser ces

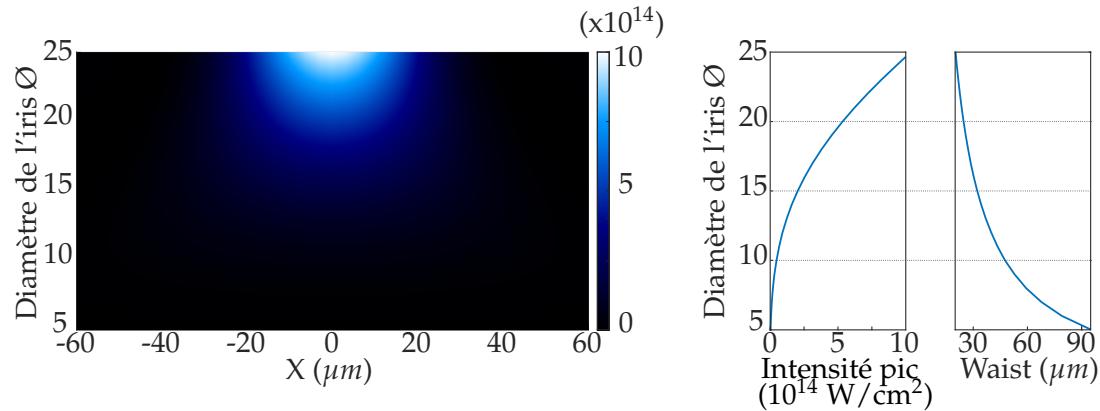


FIGURE 2.1 – Évolution du foyer lorsqu'on varie la taille de l'iris. De gauche à droite : (1) profil transverse de l'intensité au foyer, (2) intensité pic, (3) taille du waist. Les paramètres sont les suivants : $E = 1 \text{ mJ}$, $w_0 = 15 \text{ mm}$, $\tau = 50 \text{ fs}$, $\lambda = 792 \text{ nm}$, $f = 1 \text{ m}$ et \mathcal{O} variant de 5 à 25 mm par pas de 1 mm. Le calcul est réalisé sur une grille de 1025x1025 points correspondant à une taille réelle de $5^*\mathcal{O}$.

deux diagnostics successivement, avant d'entrer dans le spectromètre, le rayonnement XUV est ré-imagé par un dispositif composé de deux optiques (représentées plus bas sur la figure 2.4) :

- (i) Un miroir torique en or de 50 cm de focale. Le miroir travaille à 11.5° d'incidence rasante (78.5° par rapport à la normale au miroir), ce qui permet d'avoir une réflectivité importante et plate sur la gamme spectrale considérée (voir Figure 2.2).

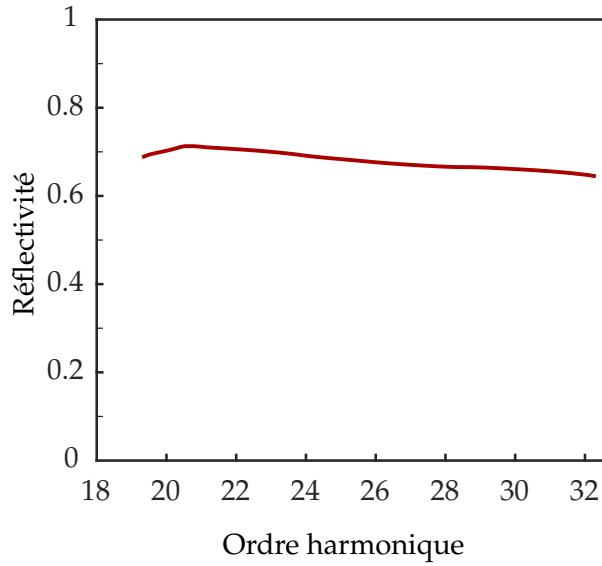


FIGURE 2.2 – Réflectivité calculée du miroir torique en or à un angle d'incidence de 11.5° . (CXRO, [Henke et al., 1993]).

Le miroir torique est utilisé dans une configuration 2f-2f de sorte à garder un rapport 1:1 entre le foyer de génération et le second foyer. À la position de ce

second foyer nous pouvons placer le spectromètre à temps de vol, qui sert dans le cas d'une mesure RABBIT (voir la partie 11.1). Un autre avantage de cette imagerie est d'éloigner la zone de génération, où la pression est élevée, du spectromètre de photons, qui requiert un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar pour que les détecteurs fonctionnent.

- (ii) La deuxième optique est une lame de SiO_2 , qui joue le rôle de filtre de l'infrarouge de génération. La lame de silice est traitée antireflet pour l'infrarouge grâce à un dépôt multicouches. La dernière de ces couches est en silice, ce qui, combiné à une bonne qualité de surface permet de réfléchir efficacement le rayonnement harmonique. La Figure 2.3, tirée de [Mairesse, 2005], présente la réflectivité de la lame pour le rayonnement harmonique et infrarouge. La réflectivité dans l'extrême ultra violet (XUV) est donc supérieure à 50% jusqu'à l'ordre ≈ 37 , tandis que moins de 10% de l'infrarouge est réfléchi. Le filtrage de l'infrarouge de génération est souvent crucial : il constitue un bruit de mesure non négligeable, sans compter qu'il peut facilement endommager des optiques ou des détecteurs en aval s'il est focalisé.

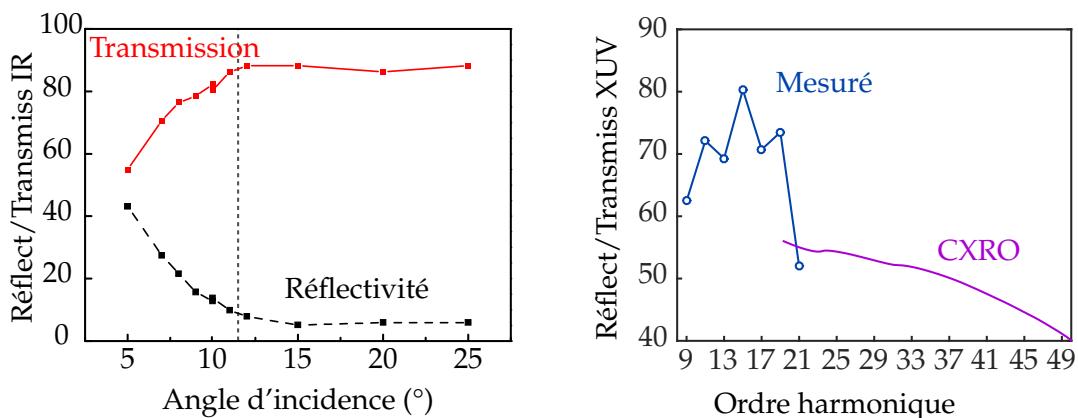


FIGURE 2.3 – Réflectivité de la lame de silice. À gauche, transmission et réflectivité à 800 nm en fonction de l'angle d'incidence rasante. Les pointillés repèrent notre angle de 11.5° . À droite, réflectivité XUV mesurée (cercles bleus) et donnée par le CXRO (ligne violette) ([Henke et al., 1993]). Figure adaptée de [Mairesse, 2005].

Comme nous le verrons plus loin, pour l'étude des faisceaux de Laguerre-Gauss, il sera crucial d'imager le spectre harmonique, c'est-à-dire de séparer les différents ordres harmoniques et de mesurer leurs propriétés spatiales. C'est le rôle du spectromètre de photons. Environ 50 cm en aval du second foyer, les harmoniques sont dispersées par un réseau à pas variable cylindrique Hitachi 001-0437 (voir [Kita et al., 1983] pour des détails sur son fonctionnement). Comme pour les réseaux à pas fixe, l'angle de réflexion d'un rayonnement monochromatique de longueur

d'onde λ est donné par la formule :

$$m\lambda = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\sigma},$$

où m est l'ordre de diffraction considéré (généralement 1), σ le nombre de trait par mètre (1200 traits/mm dans notre cas), α et β les angles d'incidence et de réflexion, définis par rapport à la normale au réseau (la documentation donne $\alpha = 87^\circ$ pour un fonctionnement optimal).

Le réseau de diffraction est cylindrique, le rendant focalisant uniquement dans la dimension horizontale. Un rayonnement gaussien de faible largeur spectrale $\Delta\lambda$ et de largeur spatiale $w(z)$ formera donc dans le plan focal du réseau une fine ligne verticale de largeur proportionnelle à $\Delta\lambda$ et de hauteur $w(z)$. On image ainsi à la fois les dimensions spectrale et spatiale, si on suppose la symétrie cylindrique. Ce spectre est imaginé par des galettes de micro-canaux couplées à un écran de phosphore, lui-même observé par une caméra CCD Basler A102f.

L'intégralité du dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.4.

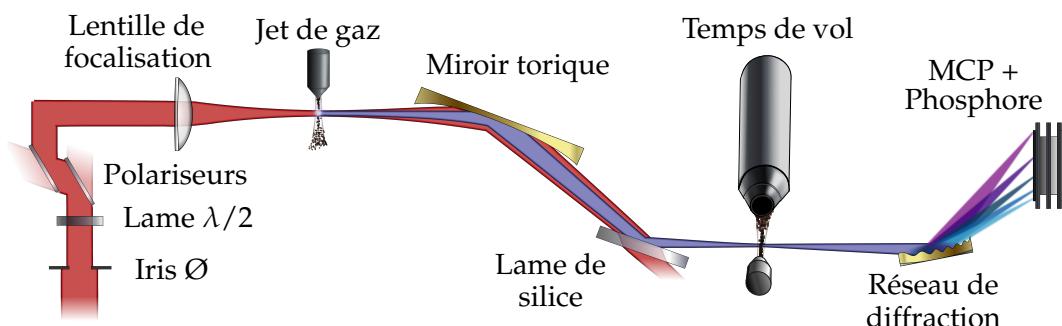


FIGURE 2.4 – Dispositif expérimental de génération et détection d'harmoniques d'ordre élevé.

Les figures 2.5 et 2.6 présentent des spectres obtenus avec ce dispositif en utilisant respectivement l'argon et le néon comme gaz de génération. On observe les ordres harmoniques allant de 13 à 29 dans l'argon, et de 13 à 57 dans le néon. Le potentiel d'ionisation du Néon, plus élevé que celui de l'argon, a permis d'utiliser une intensité plus importante sans ioniser complètement le milieu. Conformément à la loi de coupure on obtient dans ce cas un spectre plus étendu. Sur le spectre de l'argon, on observe clairement les deux premières trajectoires quantiques de la GHOE (voir partie 1.3) : une contribution sur l'axe correspond à la trajectoire courte et une plus divergente et moins intense correspond à la trajectoire longue. Dans le cas du néon, les conditions d'accord de phase utilisées favorisent la trajectoire courte. On remarque également que la divergence de la trajectoire courte (resp. longue) augmente (resp. diminue) avec l'ordre harmonique, jusqu'à ce que les deux trajectoires se confondent dans la coupure. Notons finalement la présence sur le spectre du

néon de pics satellites autour des harmoniques les plus basses : il s'agit des harmoniques plus élevées diffractées au second ordre par le réseau.

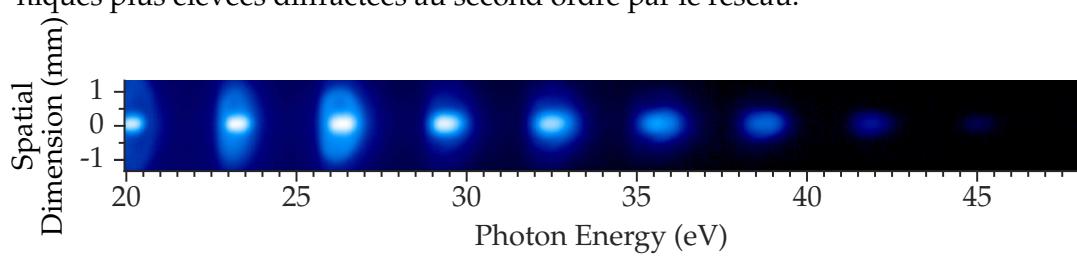


FIGURE 2.5 – Spectre d'harmoniques d'ordre élevé générées dans l'argon à partir d'un mode laser gaussien.

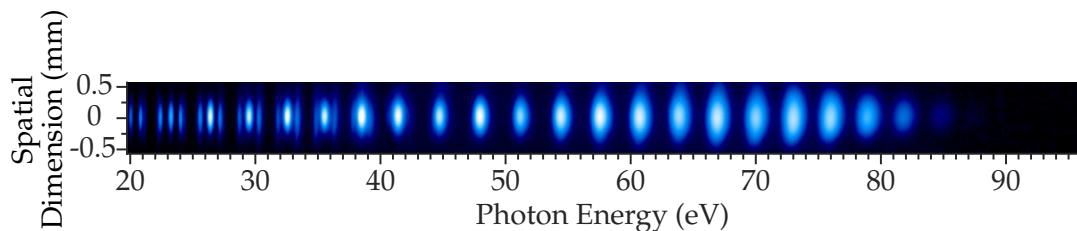


FIGURE 2.6 – Spectre d'harmoniques d'ordre élevé générées dans le néon à partir d'un mode laser gaussien.

DEUXIÈME PARTIE

LE MOMENT ANGULAIRE DE LA LUMIÈRE

CHAPITRE 3

LE MOMENT ANGULAIRE EN PHYSIQUE CLASSIQUE

Dans ce chapitre, nous nous attacherons d'abord à définir le moment angulaire (MA) classiquement, dans le cas d'un objet quelconque puis pour le champ électromagnétique, en utilisant l'optique maxwellienne. Nous étudierons ensuite l'équation d'onde et le moment angulaire de plusieurs de ses solutions, mettant en évidence deux types de MA de natures différentes. Pour comprendre la nature de ces MA, nous étudierons le concept de moment angulaire en mécanique quantique, où on trouvera deux composantes du moment angulaire : le moment angulaire de spin (MAS) et le moment angulaire orbital (MAO). Le champ électromagnétique sera traité comme un système quantique, ce qui nous permettra de construire des champs pour lesquels le MAS et le MAO sont connus. En particulier, nous détaillerons la forme et les propriétés de ces champs. Nous terminerons par une discussion de l'échange de moment angulaire lors d'une interaction entre un laser et une molécule ou un atome. Cette présentation nous fournira les outils utiles à l'analyse des expériences décrites dans le chapitre suivant.

3.1 Mécanique Lagrangienne

3.1.1 L'équation de Lagrange

En mécanique classique, l'évolution d'un objet est décrite par les lois de Newton. Pour un objet ponctuel, on a $F = m\ddot{x}$, où F est la somme des forces appliquées à cet objet, m sa masse et \ddot{x} son accélération. Dans le cas d'objets plus complexes tels que ceux qui nous intéresserons dans ce chapitre, une description plus adaptée est celle développée par J.-L. Lagrange en 1764. Initialement utilisé pour l'étude de la libration de lune, ce formalisme a très largement dépassé son origine pour devenir une méthode générale de résolution de problèmes dynamiques. Le système y est décrit par un ensemble de *coordonnées généralisées*, qui définissent l'espace des configurations.

Par exemple, considérons un ensemble de particules soumises à un ensemble de forces conservatives, c'est-à-dire de forces associées à un potentiel. De manière générale, on peut décrire l'état du système par un ensemble de coordonnées. On choisit un système de coordonnées cartésiennes décrivant les positions des particules. La position de chaque particule P ayant une composante selon l'axe k , $k \in [1, 3]$, on a $3N$ coordonnées qu'on note x_i , $i \in [1, 3N]$. Notons F_i la projection sur l'axe k , $k \in [1, 3]$ de la force agissant sur la particule P, on a alors :

$$\forall i, m\ddot{x}_i = F_i. \quad (3.1)$$

C'est un système d'équations différentielles du second d'ordre qui peut se ramener à un système du premier ordre en considérant les variables (x_i, \dot{x}_i) . En effet, le terme de gauche de 3.1 est la dérivée de la quantité $p_i = m\dot{x}_i = \partial T / \partial \dot{x}_i$, où T est l'énergie cinétique. Le terme de droite est quant à lui la dérivée de l'énergie potentielle, $\partial U / \partial x_i$. Dans ces coordonnées, T est indépendant de x_i et U est indépendant de \dot{x}_i . On définit alors le **Lagrangien** $L = T - U$, qui est une fonction des x_i et des \dot{x}_i , et on réécrit 3.1 :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0, \quad (3.2)$$

qui est appelée **équation de Lagrange**. Cette équation est valable quelles que soient les coordonnées généralisées utilisées pour le système. Supposons que l'espace des configurations soit décrit par q_j , $j \in [1, 3N]$, qui s'écrivent en fonction des coordonnées cartésiennes x_i et du temps :

$$\forall j, q_j = q_j(x_1, \dots, x_N, t) \text{ et inversement, } \forall i, x_i = x_i(q_1, \dots, q_N, t). \quad (3.3)$$

On montre alors que l'équation de Lagrange 3.2 est toujours valable en coordonnées généralisées (la démonstration est donnée dans l'annexe A.I) :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (3.4)$$

L'invariance de l'équation de Lagrange par changement des coordonnées utilisées pour décrire le système en fait une formulation très pratique.

3.1.2 Symétries du Lagrangien et lois de conservation

L'équation de Lagrange permet d'obtenir des résultats généraux assez directement, tels que des lois de conservation. Une coordonnée q_k est dite *ignorable* ou *cyclique* si le Lagrangien L ne dépend pas de q_k . L'équation de Lagrange donne alors :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0. \quad (3.5)$$

On définit naturellement la grandeur

$$P_k \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}, \quad (3.6)$$

appelé *moment généralisé conjugué* de q_k , et qui est une constante du mouvement. Nous allons utiliser ce point pour établir trois lois de conservation : l'énergie, la quantité de mouvement et le moment angulaire.

Énergie et translation dans le temps

La dérivée temporelle du Lagrangien s'écrit :

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial t} \quad (3.7)$$

$$= \sum_i \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial t} \quad (3.8)$$

$$= \sum_i \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right) + \frac{\partial L}{\partial t}. \quad (3.9)$$

Soit :

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L \right) + \frac{\partial L}{\partial t} = 0. \quad (3.10)$$

On définit alors la *fonction énergie*¹ ou *invariant de Jacobi* :

$$h(q, \dot{q}, t) = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L, \quad (3.11)$$

on a donc

$$\frac{dh}{dt} = - \frac{\partial L}{\partial t} \quad (3.12)$$

1. La fonction énergie semble avoir la même définition que l'Hamiltonien H du système. Ils sont en effet égaux en valeur mais de nature différente : h est une fonction des N variables q_i , de leurs dérivées temporelles et éventuellement le temps, tandis que H est une fonction de $2N$ variables q_i, p_i et éventuellement du temps. Cette distinction est centrale pour la définition de la physique Hamiltonienne.

On voit que si le Lagrangien ne dépend pas explicitement du temps, i.e. est invariant par translation temporelle, alors h est conservé. Dans de nombreux cas, h peut se réduire à l'énergie mécanique du système (voir p. 62 de [Goldstein et al., 2001]). Le résultat obtenu est alors la *conservation de l'énergie mécanique*.

Quantité de mouvement et translation dans l'espace

Considérons maintenant un système invariant par translation dans l'espace. C'est le cas d'une particule libre, ou encore de N particules reliées par des interactions ne dépendant que de leurs coordonnées relatives $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. On note $\mathbf{r}_i(t)$ la trajectoire des particules et on considère une translation infinitésimale du système de coordonnées : $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \epsilon$. Le changement du Lagrangien vaut :

$$\delta L = \sum_i \epsilon \cdot \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}_i} = \epsilon \cdot \frac{d}{dt} \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.13)$$

Si le système est invariant par rapport à la translation, alors $\delta L = 0$ et la quantité de mouvement totale

$$\mathbf{P} \equiv \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.14)$$

est conservée. Si l'invariance n'est vraie que dans une direction, alors seulement la composante de \mathbf{P} dans cette direction sera conservée.

Moment angulaire et rotation

Enfin, considérons un système invariant par rotation autour d'un axe \mathbf{u} . Prenons une rotation infinitésimale d'angle $\delta\theta$ et notons $\delta\theta = \mathbf{u}\delta\theta$. Si on choisit l'origine du repère sur l'axe de rotation, le changement pour chaque vecteur de coordonnées est $\delta\mathbf{r}_i(t) = \delta\theta \times \mathbf{r}_i(t)$. De même, $\delta\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \delta\theta \times \dot{\mathbf{r}}_i(t)$. Le changement du Lagrangien est :

$$\delta L = \sum_i (\delta\theta \times \mathbf{r}_i(t)) \cdot \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i (\delta\theta \times \dot{\mathbf{r}}_i(t)) \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.15)$$

$$= \delta\theta \cdot \sum_i \left(\mathbf{r}_i(t) \times \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} + \dot{\mathbf{r}}_i(t) \times \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) \quad (3.16)$$

$$= \delta\theta \cdot \sum_i \frac{d}{dt} \left(\sum_i \mathbf{r}_i(t) \times \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) \quad (3.17)$$

où on a permué circulairement les produits mixtes et utilisé l'équation de Lagrange. Si le Lagrangien est invariant par rotation, alors $\delta L = 0$ et on note \mathbf{J} la quantité conservée suivante :

$$\mathbf{J} \equiv \sum_i \mathbf{r}_i(t) \times \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \quad (3.18)$$

\mathbf{J} est le *moment angulaire* du système. Il est clair que sa valeur dépend du choix du centre du système de coordonnées. Si on applique $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$, alors $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \mathbf{a} \times \mathbf{P}$.

Notons que dans le référentiel du centre de masse (c.d.m.), $\mathbf{P} = 0$. \mathbf{J} est alors indépendant du choix de l'origine des coordonnées. Pour des raisons qui paraîtront claires plus tard, notons \mathbf{S} la valeur de \mathbf{J} dans le référentiel du c.d.m. Dans un référentiel où le c.d.m se déplace à une vitesse uniforme \mathbf{V} ,

$$\mathbf{J} = \sum_i (\mathbf{r}_i + \mathbf{V}t) \times (\mathbf{p}_i + m_i \mathbf{V}) \quad (3.19)$$

$$= \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i + \mathbf{V}t \times \mathbf{P} + \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{V} \quad (3.20)$$

$$= \mathbf{S} + M\mathbf{R}_{cdm} \times \mathbf{V} = \mathbf{S} + \mathbf{R}_{cdm} \times \mathbf{P}. \quad (3.21)$$

où $M = \sum_i m_i$ est la masse totale du système et \mathbf{R}_{cdm} la position du centre de masse. On décompose donc le moment angulaire total en deux parties : $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$, qui est indépendante du choix du repère, et $\mathbf{R}_{cdm} \times \mathbf{P}$.

3.2 Les propriétés mécaniques de la lumière

Comme nous l'avons fait pour la matière, nous établissons ici les expressions de l'énergie, de la quantité de mouvement et du moment angulaire associé à un rayonnement électromagnétique.

3.2.1 L'énergie du champ électromagnétique

Définir l'énergie du champ électromagnétique a donné lieu à de vifs débats à la fin du XIXème siècle, liés aux discussions sur la propagation d'une onde dans le vide. Dans une série de travaux pionniers, John H. Poynting a largement clarifié les discussions au sujet de l'énergie des ondes électromagnétiques, la pression de radiation, et même le moment angulaire de la lumière. Poynting faisait partie d'un groupe de physiciens mené par Heaviside, Fitzgerald, Lodge et Hertz qui travaillèrent à développer la théorie de Maxwell après sa mort en 1873. Nous reprenons ici la démarche de son article de 1884 [Poynting, 1884], qui amène à une expression de la densité d'énergie et du flux d'énergie d'un champ électromagnétique. Cette présentation très classique est rappelée ici pour servir de base aux cas moins standards de l'impulsion et du moment angulaire.

Considérons une distribution de charges et de courants contenus dans un volume V . En un court temps dt , une charge bougera de vdt . En utilisant l'expression de la force de Lorentz, le travail effectué sur la charge sera

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot v dt = q\mathbf{E} \cdot v dt, \quad (3.22)$$

où l'on retrouve que la force magnétique ne fournit pas de travail. Notons ensuite ρ la densité de charge dans le volume ($q = \int \rho dV$) et $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ la densité de courant. En

intégrant sur le volume V , on obtient

$$\frac{dW}{dt} = \int_V \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dV. \quad (3.23)$$

dW/dt est le taux auquel le travail est fourni, c'est-à-dire la puissance délivrée au système. $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$ est donc la puissance délivrée par unité de volume, que l'on peut exprimer en utilisant l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) - \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.24)$$

$$= \frac{1}{\mu_0} [\mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B})] - \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.25)$$

$$= \frac{1}{\mu_0} [-\mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B})] - \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.26)$$

On note que $\mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{B}^2}{\partial t}$ et $\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{E}^2}{\partial t}$ et on obtient

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) - \frac{1}{\mu_0} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (3.27)$$

En intégrant cette équation sur le volume V et en utilisant le théorème d'Ostrogradski sur le dernier terme, elle se réécrit

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) dV + \frac{1}{\mu_0} \oint_S (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{S} = -\frac{dW}{dt}, \quad (3.28)$$

On identifie deux quantités, associées respectivement à une variation en volume et au flux à travers une surface :

$$U = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right) \text{ et } \Pi = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (3.29)$$

U est la **densité d'énergie** (énergie par unité de volume) et Π est la **densité de flux d'énergie** (énergie par unité de surface par unité de temps). L'équation 3.28 est donc une équation de conservation de l'énergie qui se comprend ainsi :

Le taux de variation de l'énergie électromagnétique dans V + L'énergie qui sort du volume en traversant la surface S = L'opposé du travail total effectué par le champ sur les sources dans V .

Π est connu sous le nom de **vecteur de Poynting**. De manière intéressante, si on considère une onde plane se propageant selon un vecteur d'onde k , on voit que Π est parallèle à k . De manière générale, Π est la direction de propagation de l'énergie.

3.2.2 La quantité de mouvement de la lumière

L'expression du vecteur de Poynting a été obtenue en partant de la conservation de l'énergie du système champ + particules. De la même façon, la quantité de mouvement de ce système doit être conservée. On note P_{part} la somme des quantités de

mouvement des particules dans le volume V. La seconde loi de Newton donne :

$$\frac{d\mathbf{P}_{part}}{dt} = \int_V (\rho\mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B}) dV. \quad (3.30)$$

On utilise l'équation de Maxwell-Gauss et de Maxwell-Ampère pour écrire :

$$\rho\mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) + \epsilon_0 \mathbf{B} \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}) \quad (3.31)$$

$$= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) + \epsilon_0 \left(-\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) + \mathbf{E} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}) \quad (3.32)$$

$$= \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) + \epsilon_0 \left(-\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) - \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E}) \right) - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}). \quad (3.33)$$

Finalement,

$$\frac{d\mathbf{P}_{part}}{dt} + \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int_V (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) dV = \int_V \left[\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \epsilon_0 \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}) \right] dV. \quad (3.34)$$

Comme démontré dans la section 6.9 de [Jackson, 1999], le terme de droite est le flux du quantité de mouvement vers l'extérieur du volume V à travers la surface S. Il s'écrit à l'aide du tenseur des contraintes de Maxwell \vec{T}_M . On trouve alors une équation de conservation pour la quantité de mouvement :

$$\frac{d(\mathbf{P}_{part} + \mathbf{P}_{champ})}{dt} = \oint_S \mathbf{n} \cdot \vec{T}_M dS,$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{champ} &= \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int_V (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) dV \\ &= \frac{\mathbf{\Pi}}{c^2}, \text{ où } \mathbf{\Pi} \text{ est donné par 3.29.} \end{aligned} \quad (3.35)$$

C'est l'essence de la démarche utilisée par Henri Poincaré en 1900 [Poincaré, 1900], où il discute de la "quantité de mouvement de [...] notre fluide fictif". Dans ce même article, Poincaré parle de la force exercée par la lumière sur la matière, notion déjà présente chez Maxwell et même chez Kepler appelée *pression électromagnétique*. On l'appelle aujourd'hui plus couramment *pression de radiation*. Poynting développa considérablement ce concept par la suite [Poynting, 1903], et nota que malgré sa faible valeur comparée à la force de gravitation, elle pourrait avoir d'importantes conséquences en astronomie. À raison : par exemple, si la pression de radiation n'avait pas été prise en compte lors du programme Viking, les deux sondes envoyées sur Mars auraient raté l'orbite de la planète d'environ 15000 kilomètres [Hecht, 2001].

3.2.3 Le moment angulaire de la lumière

Poynting, en plus de ces contributions majeures, a été le premier à envisager l'existence du moment *angulaire* de la lumière. Il fit l'analogie entre une onde électromagnétique polarisée circulairement et une onde élastique de torsion, suggérant que

la lumière possède un moment angulaire et peut fournir un couple à la matière [Poynting, 1909]. Il propose à la fin de son article un dispositif expérimental constitué d'une série de lames quart d'ondes, permettant de démultiplier cet effet jusqu'à le rendre mesurable. Il conclut toutefois avec pessimisme que "*even with such multiplications, my present experience of light forces does not give me much hope that the effect could be detected, if it has the value suggested by the mechanical model*".

Il aurait donc probablement été heureux d'apprendre qu'en 1936, R. A. Beth observa cet effet avec un schéma légèrement modifié [Beth, 1936], confirmant ainsi l'existence du moment angulaire de la lumière. [Delannoy et al., 2005] réalisèrent une expérience similaire en utilisant de la soie d'araignée.

On obtient l'expression de la densité de moment angulaire du champ de la même façon que celle de la quantité de mouvement. La somme de la variation des moments angulaires des particules dans le volume V vaut :

$$\frac{dJ_{part}}{dt} = \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{P}_{part}}{dt} \quad (3.36)$$

$$= \mathbf{r} \times \left(-\frac{d\mathbf{P}_{champ}}{dt} + \oint_S \mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{T}}_M \, dS \right), \text{ donc} \quad (3.37)$$

$$\frac{d(J_{part} + J_{champ})}{dt} = \oint_S \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r} \times \vec{\mathbf{T}}_M) \, dS, \quad (3.38)$$

avec

$$J_{champ}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \times \mathbf{P}_{champ} = \frac{\mathbf{r} \times \boldsymbol{\Pi}}{c^2} = \epsilon_0 \mathbf{r} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (3.39)$$

C'est l'expression classique du moment angulaire du champ électromagnétique, la quantité qui nous intéressera pendant la majorité de cette thèse. Nous allons maintenant étudier le moment angulaire de différentes solutions de l'équation d'onde.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous sommes parti des équations de Lagrange pour définir l'énergie, la quantité de mouvement et le moment angulaire d'un système matériel. Ensuite, nous avons utilisé les équations de Maxwell et écrit les équations de conservation du système champ + matière pour définir ces trois grandeurs, cette fois pour le champ électromagnétique. Dans le chapitre suivant nous étudierons, en partant de l'équation d'onde, des modes du champ portant un moment angulaire non nul.

CHAPITRE 4

L'ÉQUATION D'ONDE ET LES MODES DU CHAMP

Les solutions de l'équation d'onde sont appelées "modes" du champ. Dans ce chapitre, nous décrivons certaines de ces solutions, d'abord dans le cas général puis dans l'approximation paraxiale. Nous nous intéresserons en particulier au moment angulaire porté par chacun des modes. Ce développement nous permettra de décrire les modes rencontrés expérimentalement par la suite.

4.1 Ondes planes et polarisation

4.1.1 L'équation d'Helmholtz

Par simplicité, nous ne considérerons pas la présence de densités de charges ou de courant. Dans ce cas, les équations de Maxwell donnent les équations d'onde :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{B} = 0. \quad (4.1)$$

On considère maintenant des faisceaux monochromatiques de fréquence angulaire ω . On introduit la notation complexe :

$$\mathbf{E} = \operatorname{Re}[\mathcal{E} \exp(-i\omega t)] \quad \text{et} \quad \mathbf{B} = \operatorname{Re}[\mathcal{B} \exp(-i\omega t)], \quad (4.2)$$

qui permet d'obtenir l'équation d'Helmhotz :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathcal{E} + k^2 \mathcal{E} &= 0, \\ \nabla^2 \mathcal{B} + k^2 \mathcal{B} &= 0, \end{aligned} \quad (4.3)$$

où $k = \omega/c$ est le nombre d'onde, norme du vecteur d'onde \mathbf{k} . On considère alors l'ansatz $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \mathcal{E}_0 e^{\pm i(k_x x + k_y y + k_z z)}$. En l'insérant dans 4.3, on obtient

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (4.4)$$

On suppose k_x, k_y, k_z réels et on obtient

$$\mathbf{E} = \operatorname{Re}[\mathcal{E}_0 \exp(\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)], \quad (4.5)$$

qui sont appelées les ondes planes. Les solutions avec un signe + (resp. -) se propagent dans la direction de (resp. inversement à) \mathbf{k} . Pour que ces solutions vérifient les équations de Maxwell, il reste à vérifier qu'elles sont de divergence nulle :

$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$. Par conséquent, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$: le champ électrique est nécessairement perpendiculaire à \mathbf{k} , on parle d'onde transverse électrique. La direction du champ \mathbf{B} est donnée par l'équation de Maxwell-Faraday : en notation complexe, $\nabla \times \mathbf{E} = -i\omega \mathbf{B}$. Ainsi, \mathbf{B} est perpendiculaire à \mathbf{E} et \mathbf{k} .

4.1.2 La polarisation des ondes planes

On choisit un repère cartésien tel que e_z soit la direction de propagation de l'onde. Pour une onde plane, on a $\mathbf{k} = e_z$. Un champ électrique transverse s'écrit :

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \cos(\omega t - kz) \\ E_{0y} \cos(\omega t - kz - \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Le champ électrique décrit donc une ellipse dans le plan transverse. S'il la parcourt dans le sens trigonométrique autour de \mathbf{k} , on dit que la polarisation est elliptique gauche (PEG). Inversement, dans le sens des aiguilles d'une montre la polarisation est elliptique droite (PED). On peut se placer dans le repère des axes de l'ellipse de sorte à ce que le champ s'écrit :

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \cos(\omega t - kz) \\ \pm E_{0y} \sin(\omega t - kz) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Le signe + représente une PEG et - une PED. Dans le cas particulier où $E_{0x} = E_{0y}$, l'ellipse devient un cercle et on dit que la polarisation est circulaire gauche (PCG) ou droite (PCD). Enfin, notons que la phase ϕ peut être nulle. Dans ce cas, la polarisation est linéaire. Cette polarisation peut être construite en effectuant la somme d'une PEG et d'une PED. Inversement, une onde polarisée elliptiquement peut être vue comme la superposition de deux polarisations linéaires.

4.1.3 Moment angulaire d'une onde plane circulaire

Intéressons nous maintenant au moment angulaire porté par ces ondes planes. L'équation 3.18 donne son moment angulaire selon l'axe de propagation :

$$J_z = (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\Pi}) \cdot e_z \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{r} \times [\mathbf{E} \times \mathbf{B}]) \cdot e_z \quad (4.9)$$

Il est clair que pour une onde plane J_z s'annule. Ceci contredit ce qui est observé dans l'expérience de Beth [Beth, 1936] déjà mentionnée. En fait, ce cas est singulier : Π_x et Π_y sont nuls alors que l'extension transverse de l'onde est infinie. On est donc

confrontés à une indétermination du type $0 \times \infty$. Ce problème peut être résolu en restreignant le problème à un volume V où l'on prend en compte rigoureusement les effets de bords, puis en faisant tendre les dimensions du volume vers l'infini : voir [Stewart, 2005]. Une autre approche intéressante est celle de [Mansuripur, 2005], qui considère 4 ondes planes polarisées circulairement se propageant avec un angle θ par rapport à z dans chacun des quadrants de (x,y) . Chacune de ces ondes ayant un vecteur d'onde formant un angle avec z , J_z est non nul. Quand on somme le moment angulaire de ces 4 ondes, si θ est assez petit on obtient une quantité ne dépendant pas de θ . Il reste ensuite à faire tendre θ vers 0 pour retrouver l'onde plane comme cas limite, avec un moment angulaire non nul.

Remarquons pour terminer que dans l'expérience de Beth, la lumière transmet du moment angulaire à un objet qui se met à tourner *sur lui-même*, et pas par rapport au centre du faisceau. Ceci est cohérent avec la structure d'une onde plane : dans le plan transverse, son profil ne dépend pas du tout des coordonnées (x,y) . C'est bien sa polarisation, c'est-à-dire sa structure vectorielle intrinsèque, qui lui donne du moment angulaire.

4.2 L'approximation paraxiale

En optique géométrique, un rayon est appelé *paraxial* si son inclinaison par rapport à l'axe optique est faible. En optique ondulatoire paraxiale, le spectre angulaire d'une onde doit être composé d'ondes planes paraxiales par rapport à la direction de propagation de l'onde. Cette condition est vérifiée dans la plupart des expériences de GHOE. Nous allons voir qu'elle permet de simplifier l'équation d'Helmholtz et d'en trouver des familles de solutions.

Dans l'approximation paraxiale, on appelle axe optique la direction de propagation de l'onde et on le note e_z . La coordonnée selon cet axe sera notée z . Dans ces conditions, on peut transformer l'équation d'Helmholtz vectorielle en équation scalaire. Pour ce faire, on considère une onde de polarisation transverse à l'axe optique. Son vecteur de polarisation est alors dans le plan perpendiculaire à l'axe e_z . On écrit alors :

$$\mathcal{V} = t\zeta(r,z), \quad (4.10)$$

où \mathcal{V} est une grandeur vectorielle telle que le champ électrique, le champ magnétique ou le vecteur potentiel, t le vecteur de polarisation transverse unitaire et ζ une grandeur scalaire fonction des deux coordonnées de l'espace transverse. En injectant 4.10 dans l'équation de Helmholtz, on obtient :

$$\nabla^2\zeta + k^2\zeta = 0. \quad (4.11)$$

Pour une onde paraxiale, le vecteur d'onde k est principalement dirigé sur l'axe optique e_z :

$$k_z = \sqrt{k^2 - \kappa^2} \approx k - \frac{\kappa^2}{2k}. \quad (4.12)$$

On choisit l'ansatz suivant :

$$\xi(r,z) = u(r,z) \exp(ikz). \quad (4.13)$$

$u(r,z)$ est une fonction d'amplitude. Elle peut varier avec la distance z , par diffraction ou effets de propagation, mais ces variations resteront faibles comparées à celles de $\exp(ikz)$. On injecte 4.13 dans l'équation 4.11 pour obtenir :

$$\nabla_t^2 u + \frac{\partial^2}{\partial z^2} u + 2ik \frac{\partial}{\partial z} u = 0, \quad (4.14)$$

où ∇_t^2 est le laplacien transverse. L'approximation paraxiale consiste à négliger $\frac{\partial^2}{\partial z^2} u$ par rapport aux autres termes de 4.14, puisque u varie lentement avec z . Comparons les différents termes :

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} u \right| \ll k \left| \frac{\partial}{\partial z} u \right| \quad (4.15)$$

Cette inégalité est vérifiée si le profil varie lentement avec z à l'échelle d'une longueur d'onde. En effet, la dérivée seconde de u sera plus faible que sa dérivée première multipliée par le nombre d'onde.

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} u \right| \ll |\nabla_t^2 u| \quad (4.16)$$

Comme noté par [Lax et al., 1975], cette condition est problématique si on choisit $\mathcal{V} = E$, le champ électrique. Un champ électrique dans le vide a une divergence nulle. S'il est de plus transverse, il n'a pas de composante selon e_z et sa divergence dans la direction transverse est nulle : $\nabla_t E = 0$. On a donc $\nabla_t^2 u = 0$, ce qui empêche de vérifier l'inégalité 4.16. [Davis, 1979] montre que ce problème peut être contourné en considérant à la place de E le potentiel vecteur A dans la jauge de Lorenz. Il est défini par :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (4.17)$$

ce qui avec l'équation de Maxwell-Faraday permet d'écrire :

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right) = 0. \quad (4.18)$$

Il existe donc un potentiel scalaire Φ défini par :

$$\nabla \Phi = - \left(\mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} \right). \quad (4.19)$$

Les potentiels Φ et A ne sont pas définis de manière unique. Pour les fixer, on utilise une condition de jauge. La jauge de Lorenz est donné par :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \Phi = 0. \quad (4.20)$$

Avec cette condition et les équations de Maxwell, on obtient une équation d'Helmholtz pour le potentiel vecteur :

$$\nabla^2 \mathbf{A} + k^2 \mathbf{A} = 0, \quad (4.21)$$

où on a utilisé l'ansatz $\mathbf{A} = \text{Re}[\mathcal{A} \exp(-i\omega t)]$.

Cette fois, $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$. Choisissons donc $\mathcal{V} = \mathbf{A} = tu(\mathbf{r}, z) \exp(ikz)$. Le Laplacien transverse de u est maintenant non nul et on peut le comparer à $\frac{\partial^2}{\partial z^2} u$. Notons w_0 la taille caractéristique du faisceau dans la dimension transverse. Dans la dimension longitudinale, on a également une taille caractéristique l , par exemple la longueur de Rayleigh pour un faisceau Gaussien. Notons $s = w_0/l$, ce qui permet d'écrire

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} u \right| \sim \frac{1}{s^2} |\nabla_t^2 u|. \quad (4.22)$$

En général, $w_0 \ll l$, donc $s \ll 1$. L'inégalité 4.16 est alors vérifiée et on peut donc négliger $\frac{\partial^2}{\partial z^2} u$ devant $\nabla_t^2 u$, ce qui donne l'équation d'onde paraxiale :

$$\nabla_t^2 u + 2ik \frac{\partial}{\partial z} u = 0. \quad (4.23)$$

Une fois \mathbf{A} obtenu, on peut retrouver les champs électrique et magnétique. Avec la notation complexe $\Phi = \text{Re}[\phi \exp(-i\omega t)]$, 4.19 se réécrit, en utilisant la relation de jauge :

$$\mathcal{E} = -\nabla \phi + i\omega \mathcal{A} \quad (4.24)$$

$$= -\nabla \left(-\frac{c^2 \nabla \cdot \mathcal{A}}{i\omega} \right) + i\omega \mathcal{A} \quad (4.25)$$

$$= i\omega \left(\mathcal{A} + \frac{\nabla (\nabla \cdot \mathcal{A})}{k^2} \right), \quad (4.26)$$

et

$$\mathcal{B} = \nabla \times \mathcal{A}. \quad (4.27)$$

4.3 Les modes de Hermite-Gauss et de Laguerre-Gauss

4.3.1 Modes de Hermite-Gauss

Une solution de l'équation d'onde paraxiale 4.23 couramment employé est la famille des modes de Hermite-Gauss (HG). On se place en coordonnées cartésiennes et comme expliqué plus haut, on écrit le vecteur potentiel :

$$\mathbf{A} = e_x u(x, y, z) \exp(ikz), \quad (4.28)$$

où on a choisi la polarisation transverse t selon e_x . Les modes de HG sont obtenus en séparant les variables transverses :

$$u_{nm}^{HG}(x,y,z) = u_n^{HG}(x,z)u_m^{HG}(y,z), \quad (4.29)$$

où n et m sont les indices du mode dans chacune des directions transverses. $u_{nm}^{HG}(x,y,z)$ est solution de l'équation d'onde paraxiale si u_n^{HG} et u_m^{HG} obéissent chacun à une équation d'onde paraxiale à une dimension ; qui s'écrit par exemple selon (x,z) :

$$\left(\nabla_t^2 + 2ik \frac{\partial}{\partial z} \right) u_n^{HG}(x,z) = 0. \quad (4.30)$$

On vérifie que le champ suivant est une solution normalisée de cette équation [Siegmam, 1986] :

$$u_n^{HG}(x,z) = \frac{C_n^{HG}}{\sqrt{w(z)}} \exp \left[ik \frac{x^2 z}{2(z_R^2 + z^2)} \right] \exp \left(-\frac{x^2}{w^2(z)} \right) \quad (4.31)$$

$$\times \exp \left[-i \left(n + \frac{1}{2} \right) \chi(z) \right] H_n \left(\frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right). \quad (4.32)$$

Dans cette expression on a noté :

- $C_n^{HG} = \sqrt{1/(2^n n!)}(2/\pi)^{(1/4)}$ la constante de normalisation
- $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2}$ la largeur à 1/e du faisceau à une position z donnée.
 $w_0 = w(0)$ est sa largeur au foyer et est appelé le *waist* du mode. $z_R = \pi w_0 / \lambda$ est la longueur de Rayleigh.
- $\chi(z) = \tan(z/z_R)$ est la phase de Gouy, qui décrit le saut de phase de π d'un faisceau au passage du foyer.
- H_n est le polynôme de Hermite d'ordre n .

On remarquera que le mode $(0,0)$ n'est autre que le mode Gaussien usuel. Grâce aux propriétés d'orthogonalité des polynômes de Hermite, ces modes forment une base complète du champ. Tout champ électrique peut donc se décomposer comme une somme de modes de Hermite-Gauss. Quelques uns de ces modes sont représentés sur la figure 4.1.

4.3.2 Modes de Laguerre-Gauss

Les modes de HG sont fondamentaux en optique et particulièrement en physique des lasers, mais ils ne présentent pas de moment angulaire particulier, au contraire des modes de Laguerre-Gauss que nous présentons ici. Ceux-ci apparaissent naturellement en coordonnées cylindriques, notées (r,θ,z) .

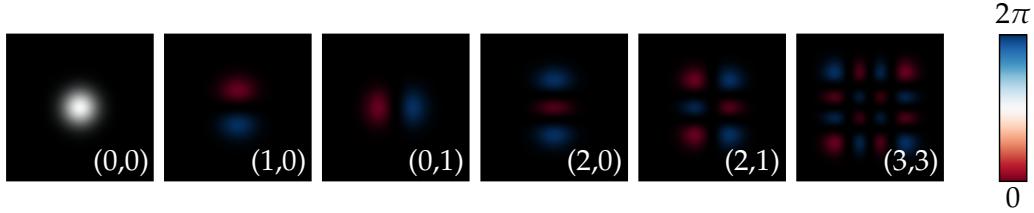


FIGURE 4.1 – Modes de Hermite-Gauss pour différentes valeurs de (n,m) . De gauche à droite, $(n,m) = (0,0), (1,0), (0,1), (2,0), (2,1), (3,3)$. Ces profils représentent à la fois l'intensité et la phase du mode : la couleur d'un pixel est donnée par la phase en ce point (de 0 à 2π) tandis que la luminosité d'un pixel est l'intensité. En pratique, on trace la phase en deux dimensions puis on multiplie la valeur RGB de chaque point par l'intensité normalisée.

On part encore une fois du vecteur potentiel $\mathbf{A} = tu(r,\theta,z) \exp(ikz)$. $u(r,\theta,z)$ est solution de l'équation d'onde paraxiale en coordonnées cylindriques, qui s'écrit :

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial^2 r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial^2 \theta} + 2ik \frac{\partial}{\partial z} \right) u_{\ell,p}^{LG} = 0. \quad (4.33)$$

Une solution normalisée de cette équation est donnée par [Siegman, 1986] :

$$u_{\ell,p}^{LG}(r,\theta,z) = \frac{C_{\ell,p}}{w(z)} \left(\frac{r\sqrt{2}}{w(z)} \right)^{|\ell|} \exp \left(-\frac{r^2}{w^2(z)} \right) L_p^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) \times \exp(i\ell\theta) \exp \left(-ik \frac{r^2}{2R(z)} \right) \exp(-ikz) \exp(i(2p+|\ell|+1)\chi(z)), \quad (4.34)$$

où on a noté les paramètres :

- ℓ l'index azimutal du mode,
- p l'index radial du mode,
- $R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right]$ est le rayon de courbure.
- $C_{\ell,p}$ est une constante de normalisation qui vaut $C_{\ell,p} = \sqrt{2p! / [\pi(1+\delta_{0\ell})(p+|\ell|)!]}$, où $\delta_{0\ell}$ est le delta de Kronecker.
- $L_p^{|\ell|}$ est le polynôme de Laguerre généralisé, d'où ces modes tiennent leur nom.
- Les grandeurs $w(z)$ et $\chi(z)$ sont les mêmes que celles données plus haut (4.32).

On utilise ensuite 4.26 et 4.27 pour obtenir le champ électromagnétique. [Arora et Lu, 1994] montrent que dans l'approximation paraxiale, les composantes du champ

s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_x &= i\omega \left(\mathcal{A}_x + \frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 \mathcal{A}_x}{\partial x^2} \right) \approx i\omega u_{\ell,p}^{LG} e^{-ikz} \\
 \mathcal{E}_y &= \frac{i\omega}{k^2} \frac{\partial^2 \mathcal{A}_x}{\partial y \partial x} \approx 0 \\
 \mathcal{E}_z &= \frac{i\omega}{k^2} \frac{\partial^2 \mathcal{A}_x}{\partial z \partial x} \approx \frac{\omega}{k} \frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial x} \\
 &= \frac{\omega e^{-ikz}}{k} \left(\cos \theta \frac{\partial u_{\ell,p}^{LG}}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial u_{\ell,p}^{LG}}{\partial \theta} \right) \\
 \mathcal{B}_x &= 0 \\
 \mathcal{B}_y &= \frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial z} \approx -iku_{\ell,p}^{LG} e^{-ikz} \\
 \mathcal{B}_z &= -\frac{\partial \mathcal{A}_x}{\partial y} = -e^{-ikz} \left(\sin \theta \frac{\partial u_{\ell,p}^{LG}}{\partial r} - \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial u_{\ell,p}^{LG}}{\partial \theta} \right)
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

On note que les champs électrique et magnétique ont une composante non nulle selon l'axe de propagation. Contrairement à \mathbf{A} , ces champs ne sont pas strictement transverses. C'est une condition nécessaire à la présence de moment angulaire : si les champs sont purement transverses et d'extension finie, $\mathbf{r} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{e}_z$ s'annule et le moment angulaire selon \mathbf{e}_z est nul. Dans nos coordonnées, la composante dominante est celle selon \mathbf{e}_x . En pratique, c'est le terme qui contribuera majoritairement au profil transverse du faisceau. On trouve donc souvent le champ électrique d'un mode de Laguerre-Gauss, $\mathcal{LG}_{(\ell,p)}$, écrit comme $\mathcal{LG}_{(\ell,p)} \approx E_x \mathbf{e}_x \propto u_{\ell,p}^{LG} \mathbf{e}_x$ [Lax et al., 1975]. Il est toutefois important de se rappeler que la composante longitudinale est non nulle, sans quoi ces faisceaux ne porteraient pas de moment angulaire. On obtient à partir de E_x le profil d'intensité et de phase de ces modes, tracés pour différentes valeurs de ℓ et p sur la figure 4.2.

On voit directement à quoi correspondent les index azimutaux et radiaux d'un mode : ℓ est le nombre de sauts de phase effectués quand on va de $\theta = 0$ à 2π , tandis que $p+1$ est le nombre d'anneaux concentriques du mode. Une caractéristique importante des modes de Laguerre-Gauss est le zéro d'intensité en leur centre pour $\ell \neq 0$. C'est une conséquence du terme $\exp(i\ell\theta)$: en $r = 0$, la phase n'est pas définie, ce qui se traduit nécessairement par un zéro d'intensité. Celui-ci est imposé par le terme $r^{|\ell|}$ dans l'équation 4.34.

À l'instar des modes de HG, les modes de Laguerre-Gauss constituent une base orthonormée :

$$\begin{aligned}
 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} \mathcal{LG}_{\ell,p} r dr d\theta &= 1, \text{ et} \\
 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} \mathcal{LG}_{\ell_1,p_1} \mathcal{LG}_{\ell_2,p_2}^* r dr d\theta &= \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{p_1 p_2}.
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

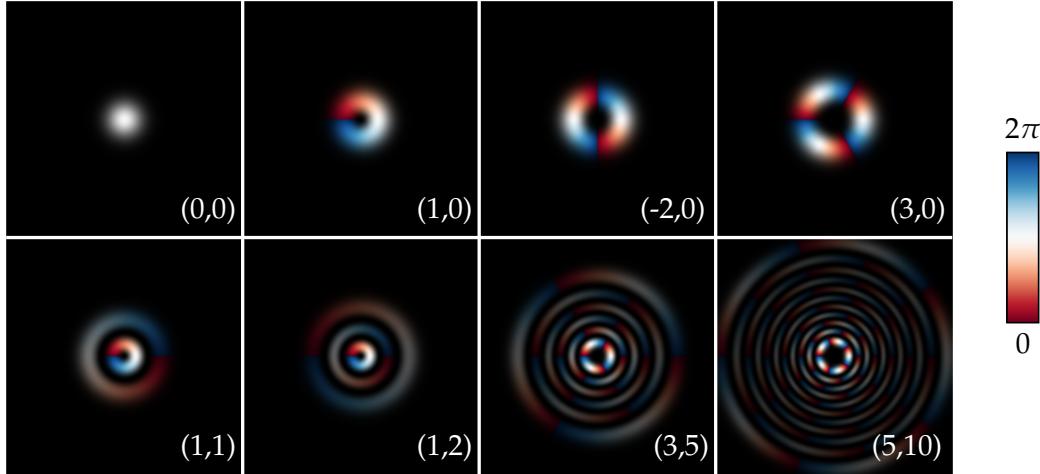


FIGURE 4.2 – Profils transverses des modes de Laguerre-Gauss tracés pour différentes valeurs de (ℓ, p) . De haut en bas et de gauche à droite, $(\ell, p) = (0,0), (1,0), (-2,0), (3,0), (1,1), (1,2), (3,5), (5,10)$. Ces profils représentent à la fois l'intensité et la phase du mode : la couleur d'un pixel est donnée par la phase en ce point (de 0 à 2π) tandis que la luminosité d'un pixel est l'intensité. En pratique, on trace la phase en deux dimensions puis on multiplie la valeur RGB de chaque point par l'intensité normalisée.

Remarquons ici l'importance de deux paramètres non mentionnés dans ces équations : la largeur $w(z)$ et le rayon de courbure $R(z)$ du mode. En effet, la relation d'orthogonalité 4.36 n'est valable que si les deux modes en question ont les mêmes $w(z)$ et $R(z)$. Une décomposition s'effectue donc pour un choix de ces paramètres, on parle parfois de choix de la base Gaussienne équivalente. Ces deux paramètres peuvent être combinés dans le *rayon de courbure complexe* q :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{i\lambda}{\pi w^2(z)}, \quad (4.37)$$

qui s'écrit également

$$q(z) = z + iz_r = z + i\frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (4.38)$$

On travaillera souvent avec des champs au foyer, dont le rayon de courbure est infini. On a alors au foyer $q = i\frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ et le seul paramètre ajustable restant est w_0 , le waist Gaussien équivalent.

Pour choisir $w(z)$, il faut pouvoir le relier à une quantité physique. Intéressons nous pour commencer au cas d'un mode $(\ell, 0)$, dont le profil transverse ne présente qu'un seul anneau. Une grandeur facilement mesurable est le rayon de cet anneau, défini par la distance à l'origine r_{\max} pour laquelle l'intensité est maximale. Remarquons que $\forall \ell$, $L_0^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) = 1$, ce qui permet d'écrire l'intensité :

$$I_\ell(r, \theta, z) = \frac{C_{\ell,0}^2}{w^2(z)} \left(\frac{r\sqrt{2}}{w(z)} \right)^{2|\ell|} e^{-\left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right)} \quad (4.39)$$

Le maximum d'intensité le long d'un rayon est obtenue pour $\partial I_\ell / \partial r = 0$, i.e.

$$\left(\frac{2|\ell|}{r} - \frac{4r}{w^2(z)} \right) \left(\frac{r}{w(z)} \right)^{2|\ell|} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} = 0 \quad (4.40)$$

Dont la solution est :

$$r_{\max} = w(z) \sqrt{\frac{|\ell|}{2}}. \quad (4.41)$$

Ce qui permet de déterminer de manière univoque $w(z)$ si on connaît ℓ .

Le cas $p \neq 0$ est plus compliqué à cause du terme $L_p^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right)$ qui n'est pas nul. On peut quand même écrire l'équation vérifiée par r_{\max} :

$$\left[\frac{2|\ell|}{r} - \frac{4r}{w^2(z)} \right] L_p^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) - \frac{8r}{w^2(z)} L_{p-1}^{|\ell|+1} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) = 0 \quad (4.42)$$

où on a utilisé la relation $\frac{d}{dx} \left[L_p^{|\ell|}(x) \right] = -L_{p-1}^{|\ell|+1}(x)$. Cette équation peut être résolue au cas par cas mais ne semble pas présenter de solution générale.

4.3.3 Moment angulaire d'un faisceau de Laguerre-Gauss

Le lien entre modes de Laguerre-Gauss et moment orbital angulaire est dû à [Allen et al., 1992], même si l'existence des modes de Laguerre-Gauss comme solutions de l'équation d'onde paraxiale était connue avant leur travail. Comme on l'a vu au chapitre 3, la présence de moment angulaire peut être vue classiquement en s'intéressant à la forme bien particulière du vecteur de Poynting d'un mode de Laguerre-Gauss.

Pour visualiser ce lien, commençons par calculer les fronts d'ondes d'un mode de Laguerre-Gauss, qui sont normaux au vecteur de Poynting. Un front d'onde est par définition une surface d'équiphasse. En reprenant l'expression 4.34, on obtient directement leur définition :

$$\ell\theta - k \frac{r^2}{2R(z)} - kz + \psi_{\ell,p} = C^{\text{ste}}. \quad (4.43)$$

Commençons par considérer un faisceau collimaté : le rayon de courbure est alors infini et la phase de Gouy est constante. L'équation prend alors la forme très simple d'une surface *hélicoïdale*. Ces surfaces sont tracées sur la figure 4.3 pour $\ell = 1, 2, 3$. Le front d'onde d'un mode d'indice ℓ est donc constitué de ℓ hélices entremêlées.

Il est alors facile de visualiser le vecteur de Poynting : il est normal à la surface d'onde en tout point, comme on le voit sur la Figure 4.4. On voit bien que pour une distance r fixée par rapport au centre, ce vecteur décrit une spirale autour de l'axe de propagation. Π donnant la direction de propagation de l'énergie, il est assez intuitif

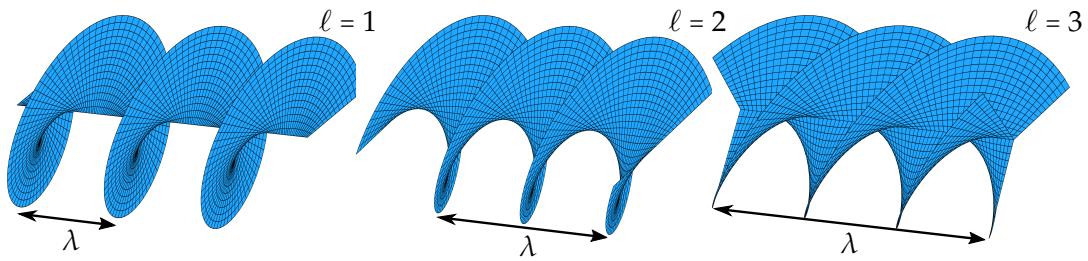


FIGURE 4.3 – Fronts d'ondes de modes de Laguerre-Gauss pour $\ell = 1,2,3$. Les échelles dans la direction de propagation sont pas les mêmes - elles sont précisées par rapport à la longueur d'onde λ .

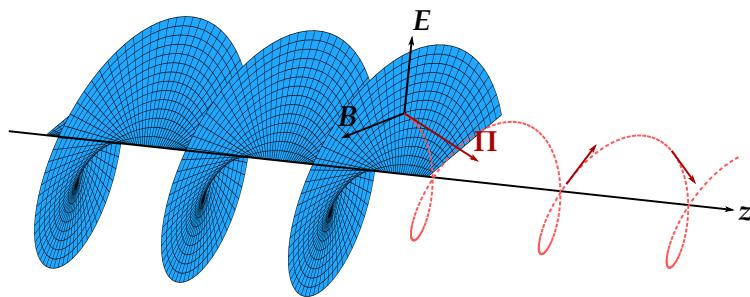


FIGURE 4.4 – Vecteur de Poynting d'un mode de Laguerre-Gauss $\ell = 1$. Sa définition est $\Pi \propto \mathbf{E} \times \mathbf{B}$. Le trait rose pointillé représente l'évolution de sa direction au cours de la propagation pour une distance r choisie.

dans cette image qu'un mode de Laguerre-Gauss puisse transmettre un mouvement de rotation à un objet.

On peut calculer explicitement l'expression du vecteur de Poynting. On obtient [Allen et al., 1992] :

$$\Pi = c |\mathcal{LG}_{\ell,p}|^2 \left(\frac{zr}{z_R^2 + z^2} \mathbf{e}_r + \frac{\ell}{kr} \mathbf{e}_\theta + \mathbf{e}_z \right). \quad (4.44)$$

Cette expression, contrairement aux deux figures tracées plus haut, prend en compte le rayon de courbure du faisceau, ce qui explique la composante selon \mathbf{e}_r . La composante selon \mathbf{e}_θ est source de moment angulaire, et celle selon \mathbf{e}_z est simplement la quantité de mouvement portée par l'onde. Pour un faisceau collimaté, en négligeant la composante sur \mathbf{e}_r , on obtient directement l'angle entre le vecteur de Poynting et l'axe de propagation :

$$\alpha \sim \tan \alpha = \frac{\ell}{kr}. \quad (4.45)$$

Pour un rayon donné, le vecteur de Poynting forme donc un angle constant avec l'axe de propagation. Cet angle est communément appelé angle d'inclinaison (*pitch angle* en anglais), et a été mesuré expérimentalement [Leach et al., 2006].

Dans [Padgett et Allen, 1995], les auteurs remarquent qu'étudier le vecteur de Poynting pour un r constant n'a pas vraiment de sens pour un faisceau divergent. Si on

a affaire à un faisceau qui diverge, le chemin “emprunté” par l'énergie du champ n'est pas donné par l'expression ci-dessus. Il faut plutôt choisir un rayon $r(z)$ tel que $r(z)/w(z)$ soit constant au court de la propagation.

Pour un mode $p = 0$, il est assez naturel de choisir $r_{\max}(z)$, défini plus haut (4.41). En substituant cette expression, on peut montrer [Padgett et Allen, 1995] qu'après une propagation jusqu'à l'abscisse z , le vecteur de Poynting en r_{\max} a tourné exactement de $\arctan(z/z_R)$ autour de l'axe optique. Cette rotation ne dépend pas de ℓ : le vecteur de Poynting en r_{\max} tourne donc toujours exactement de π autour de l'axe optique au passage du foyer.

Ces représentations du vecteur de Poynting illustrent le lien entre MAO et faisceaux de LG, mais elles peuvent également le démontrer quantitativement. Π donne en effet directement la densité de moment angulaire $\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \Pi/c^2$ (3.39) :

$$\mathbf{J} = |\mathcal{LG}_{\ell,p}|^2 \left(-\frac{\ell}{\omega r} \mathbf{e}_r + \frac{r}{c} \left(\frac{z^2}{z^2 + z_R^2} - 1 \right) \mathbf{e}_\theta + \frac{\ell}{\omega} \mathbf{e}_z \right). \quad (4.46)$$

Les termes selon \mathbf{e}_r et \mathbf{e}_θ sont symétriques par rapport à l'axe, ils s'annulent donc lorsqu'on intègre sur le profil transverse du faisceau. Il ne reste donc que la composante selon \mathbf{e}_z .

On remarque ici une différence avec le cas de l'onde plane polarisée circulairement présenté à la page 40. À cause de la dépendance spatiale de $\mathcal{LG}_{\ell,p}$, \mathbf{J} dépend de la coordonnée radiale. Des expériences réalisées montrent un effet similaire : [He et al., 1995] ont mis en rotation des particules avec un faisceau de LG, qui tournaient *autour* du centre du faisceau, et non pas sur elle-mêmes.

On en conclut qu'il y a deux types de moment angulaires de nature différente. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire d'adopter une description quantique. On peut déjà noter que le rapport entre le flux de moment angulaire et le flux d'énergie pour l'ensemble du faisceau est $J_z/(\Pi_z/c) = \ell/\omega$. Si on considère le champ comme constitué de N photons, et qu'on note J_{avg} le moment angulaire moyen par photon, alors le moment angulaire total du champ est $N J_{avg}$. L'énergie totale vaut $N \hbar \omega$, donc le rapport entre moment angulaire et énergie vaut $J_{avg}/(\hbar \omega)$. Pour être en accord avec le résultat classique, on obtient $J_{avg} = \ell \hbar$. Il reste à savoir si le moment angulaire est une quantité bien définie pour un photon, et si chacun des photons du champ porte effectivement $\ell \hbar$. Autrement dit, il faut comprendre comment se manifeste la grandeur macroscopique J_z au niveau microscopique.

CHAPITRE 5

LE MOMENT ANGULAIRE EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

Dans cette partie nous discuterons de la définition du moment angulaire en mécanique quantique. Comme nous le verrons, cette approche est complémentaire de la précédente.

5.1 Symétries et lois de conservation

Nous avons déjà vu en mécanique Lagrangienne (partie 3.1.2) que les grandeurs conservées du système étaient reliées à ses symétries. Nous étudierons ici ce lien dans une approche quantique.

5.1.1 Définition d'une symétrie

Nous allons définir successivement la symétrie d'un système physique et la symétrie d'un état du système.

Symétries du système

Commençons par définir la symétrie d'un système quantique. Notons $|\psi_1\rangle$ son état de départ et $|\psi_2\rangle$ son état après un temps t .

L'opérateur d'*évolution* ou de *translation temporelle*, que l'on note \hat{U} , est défini par :

$$|\psi_2\rangle = \hat{U}(t,0) |\psi_1\rangle. \quad (5.1)$$

Appliquons maintenant un certain nombre d'opérations sur le système, telles que des rotations, des translations, des inversions, etc. On fait alors correspondre au point $r_0(x,y,z)$ de l'espace le point $r'_0(x',y',z')$. On note \mathcal{Q} cette opération :

$$r'_0 = \mathcal{Q}r_0.$$

Dans ces nouvelles coordonnées, l'état du système devient $\forall r, \psi'(r) = \psi(\mathcal{Q}^{-1}r)$, où ψ est la fonction d'onde initiale. On définit alors l'opérateur \hat{Q} associé à l'opération géométrique \mathcal{Q} . \hat{Q} agit dans l'espace des états :

$$|\psi'\rangle = \hat{Q}|\psi\rangle.$$

Le système est dit symétrique par rapport à \hat{Q} , s'il évolue de la même façon que \hat{Q} lui ait été appliqué ou non. On note $|\psi'_1\rangle = \hat{Q}|\psi_1\rangle$ et $|\psi'_2\rangle = \hat{Q}|\psi_2\rangle$. Si le système est symétrique par rapport à \hat{Q} , ce schéma est vérifié :

$$\begin{array}{ccc} |\psi_1\rangle & \xrightarrow{\hat{Q}} & |\psi'_1\rangle \\ \hat{U} \downarrow & & \downarrow \hat{U} \\ |\psi_2\rangle & \xrightarrow{\hat{Q}} & |\psi'_2\rangle \end{array}$$

Ceci s'écrit formellement :

$$|\psi'_2\rangle = \hat{U}|\psi'_1\rangle, \text{ soit} \quad (5.2)$$

$$\hat{Q}|\psi_2\rangle = \hat{U}\hat{Q}|\psi_1\rangle, \text{ ou encore} \quad (5.3)$$

$$\hat{Q}\hat{U}|\psi_1\rangle = \hat{U}\hat{Q}|\psi_1\rangle. \quad (5.4)$$

On en conclut que \hat{U} et \hat{Q} commutent. Pour un temps infinitésimal dt , l'équation de Schrödinger donne :

$$|\psi(t+dt)\rangle - |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} dt |\psi(t)\rangle, \quad (5.5)$$

où \hat{H} est l'hamiltonien du système. On a donc :

$$\hat{U}(t+dt,t) |\psi(t)\rangle = |\psi(t+dt)\rangle = (\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt) |\psi(t)\rangle. \quad (5.6)$$

Ceci montre que la commutation de \hat{U} et \hat{Q} est équivalente à celle de \hat{H} et \hat{Q} . Les symétries du système sont toutes les opérations qui commutent avec son hamiltonien :

$$[\hat{H}, \hat{Q}] = 0. \quad (5.7)$$

Symétries d'un état

Un état $|\psi_1\rangle$ est dit symétrique par rapport à l'opérateur \hat{Q} si $\hat{Q}|\psi_1\rangle$ et $|\psi_1\rangle$ sont physiquement les mêmes. Autrement dit, ces états sont égaux à facteur de phase près :

$$\hat{Q}|\psi_1\rangle = e^{i\delta} |\psi_1\rangle. \quad (5.8)$$

Ainsi la probabilité d'observer une valeur propre donnée d'un opérateur \hat{O} , $\langle\psi_1|\hat{O}|\psi_1\rangle$, est la même pour $|\psi_1\rangle$ et $\hat{Q}|\psi_1\rangle$.

5.1.2 Relation entre symétrie et loi de conservation

Considérons un état $|\psi_1\rangle$ symétrique par rapport à \hat{Q} . On suppose que le système est également symétrique par rapport à \hat{Q} . Après un temps t , on obtient l'état $|\psi_2\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi_2\rangle &= \hat{U}(t,0) |\psi_1\rangle \\ \hat{Q} |\psi_2\rangle &= \hat{Q} \hat{U}(t,0) |\psi_1\rangle \\ &= \hat{U}(t,0) \hat{Q} |\psi_1\rangle \text{ en utilisant la symétrie du système,} \\ &= \hat{U}(t,0) e^{i\delta} |\psi_1\rangle \text{ en utilisant la symétrie de l'état,} \\ &= e^{i\delta} \hat{U}(t,0) |\psi_1\rangle = e^{i\delta} |\psi_2\rangle. \end{aligned} \quad (5.9)$$

On vient de vérifier qui si la propriété de symétrie de l'état est vraie initialement, elle est vraie à n'importe quel autre instant. On a donc une *une loi de conservation* des symétries. Si le système est initialement dans un état à caractère symétrique **et** que l'hamiltonien du système est symétrique par rapport à cette opération, **alors** l'état du système aura ce même caractère symétrique à tout instant. C'est de cette relation que découlent les lois de conservation en mécanique quantique que nous détaillons ci-dessous.

5.1.3 La parité et l'opérateur inversion

Commençons par appliquer notre résultat au cas de l'opérateur inversion \hat{P} , associé à l'opération géométrique qui change (x,y,z) en $(-x, -y, -z)$. Supposons que l'on ait un état symétrique par rapport à \hat{P} :

$$\hat{P} |\psi_1\rangle = e^{i\delta} |\psi_1\rangle. \quad (5.10)$$

Si on applique deux fois l'opérateur, on obtient bien sûr l'état de départ

$$|\psi_1\rangle = \hat{P} \cdot \hat{P} |\psi_1\rangle = (e^{i\delta})^2 |\psi_1\rangle. \quad (5.11)$$

On en déduit que $(e^{i\delta})^2 = 1$, c'est à dire $e^{i\delta} = \pm 1$. On voit donc que seulement deux cas sont possibles :

$$\hat{P} |\psi_1\rangle = |\psi_1\rangle \text{ ou } \hat{P} |\psi_1\rangle = -|\psi_1\rangle. \quad (5.12)$$

Si $\hat{P} |\psi_1\rangle = |\psi_1\rangle$, on dit que $|\psi_1\rangle$ est de parité *paire*, et si $\hat{P} |\psi_1\rangle = -|\psi_1\rangle$, on dit que $|\psi_1\rangle$ est de parité *impaire*. \hat{P} est également appelé opérateur parité. Notons que la grande majorité des lois physiques sont symétriques par rapport à \hat{P} . En fait, seule l'interaction faible ne respecte pas cette propriété¹. Pour tout ce qui va nous intéresser par

1. Cette violation de la parité dans l'interaction faible est importante dans l'étude de molécules chirales, dont il sera question à la partie IV. En effet, elle induit une différence d'énergie entre deux énantiomères [Yamagata, 1966], qui pourrait être à l'origine de l'homochiralité de la vie [Bonner, 2000].

la suite, on considérera toujours que l'hamiltonien de notre système est symétrique par rapport à \hat{P} . On en conclut que si le système a une parité définie à un instant, alors il gardera la même parité. C'est ce qu'on appelle *la conservation de la parité*, très importante dans les interactions lumière-matière.

5.1.4 Le moment angulaire et l'opérateur rotation

Nous pouvons appliquer la même démarche cette fois en utilisant l'opérateur rotation $\hat{R}_z(\theta)$, associé à la rotation géométrique du système d'un angle θ autour de l'axe z , notée $\mathcal{R}_z(\theta)$. Dans un problème à symétrie cylindrique autour de l'axe z , un tel opérateur laisse un état ayant cette symétrie initialement inchangé, à un terme de phase près :

$$\forall \theta, \hat{R}_z(\theta) |\psi_1\rangle = e^{i\delta(\theta)} |\psi_1\rangle. \quad (5.13)$$

Appliquer n fois $\hat{R}_z(\theta)$ est équivalent à appliquer $\hat{R}_z(n\theta)$. Ceci est également vrai pour $n < 0$ car $\hat{R}_z^{-1}(\theta) = \hat{R}_z(-\theta)$. Par conséquent, $\forall n \in \mathbb{Z}, \forall \theta \in \mathbb{R}, n\delta(\theta) = \delta(n\theta)$.

Notons $\delta(1) = m$. On a alors :

$$\forall n \in \mathbb{Z}^*, n\delta\left(\frac{1}{n}\right) = \delta\left(\frac{n}{n}\right) = m. \quad (5.14)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \forall q \in \mathbb{Z}^*, \forall p \in \mathbb{Z}, \delta\left(\frac{p}{q}\right) &= p \delta\left(\frac{1}{q}\right) \\ &= p \frac{m}{q} \text{ en utilisant 5.14} \\ &= m \frac{p}{q}. \end{aligned}$$

Ainsi, $\forall r \in \mathbb{Q}, \delta(r) = mr.$ (5.15)

De plus, δ est une fonction continue de $\theta \in \mathbb{R}$. \mathbb{Q} étant dense dans \mathbb{R} , $\forall \theta \in \mathbb{R}$, il existe une suite $(r_n)_{n \in \mathbb{N}}$ de rationnels convergente de limite θ . f étant continue en θ , on a :

$$\forall \theta \in \mathbb{R}, f(\theta) = f\left(\lim_{n \rightarrow \infty} r_n\right) = \lim_{n \rightarrow \infty} f(r_n) = \lim_{n \rightarrow \infty} m r_n = m \theta. \quad (5.16)$$

On a ainsi démontré que

$$\forall \theta \in \mathbb{R}, \hat{R}_z(\theta) |\psi_1\rangle = e^{im\theta} |\psi_1\rangle, \quad (5.17)$$

où le facteur de proportionnalité m est un nombre réel.

Nous savons de plus que si le système est symétrique par rapport à la rotation autour de l'axe z , et que l'état initial vérifie 5.17, alors cette relation reste vraie au cours du temps. La quantité m est donc importante : c'est une constante du mouvement. Nous verrons juste après que m est en fait le moment angulaire du système par rapport à l'axe z .

Le raisonnement effectué en utilisant \hat{p} et $\hat{R}_z(\theta)$ pour démontrer la conservation respectivement de la parité et du moment angulaire s'applique pour d'autres opérateurs. Ainsi, la symétrie par rapport à $\hat{D}_x(a)$, opérateur qui translate le système d'une distance a selon l'axe x , donne la conservation de $\hbar k_x$, la quantité de mouvement selon x . De même, $\hat{D}_t(\tau)$, l'opérateur de translation temporelle τ , donne la conservation de $\omega \hbar$, l'énergie du système.

5.2 L'opérateur moment angulaire

Nous avons démontré dans la partie précédente que la quantité m , associée aux symétries cylindriques d'un système, était une grandeur constante du mouvement. Nous allons la relier au moment angulaire.

De façon classique, la composante selon x du moment angulaire \mathcal{J} s'écrit (voir section 3.18) :

$$\mathcal{J}_x = y p_z - z p_y. \quad (5.18)$$

Pour obtenir une observable quantique, y , z , p_y et p_z sont remplacés par les observables \hat{y} , \hat{z} , \hat{p}_y et \hat{p}_z . \hat{y} et \hat{p}_z , de même que \hat{z} et \hat{p}_y , commutent, on obtient donc directement l'opérateur \hat{J}_x :

$$\hat{J}_x = \hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y. \quad (5.19)$$

En prenant en compte les autres composantes de \mathcal{J} on obtient

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}, \quad (5.20)$$

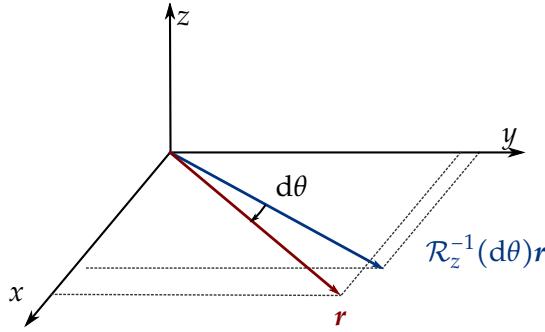
où $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ sont les observables de position et d'impulsion habituelles. À partir de leurs règles de commutation canoniques, les relations de commutation pour les composantes de $\hat{\mathbf{J}}$ sont :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i\hbar \hat{J}_z \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= i\hbar \hat{J}_x \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= i\hbar \hat{J}_y \end{aligned} \quad (5.21)$$

Nous sommes partis d'un moment angulaire classique pour obtenir les relations 5.21. Nous allons démontrer qu'elles sont bien plus générales que cela : elles définissent en fait un opérateur moment angulaire en mécanique quantique, même s'il n'a pas forcément d'équivalent en mécanique classique.

Considérons l'opérateur de rotation d'angle infinitésimal $d\theta$, $\hat{R}_z(d\theta)$. Il est défini par l'opération géométrique $\mathcal{R}_z(d\theta)$:

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathcal{R}_z^{-1}(d\theta)\mathbf{r}).$$



Les composantes de $\mathcal{R}_z^{-1}(d\theta)\mathbf{r}$ s'écrivent :

$$\mathcal{R}_z^{-1}(d\theta)\mathbf{r} = \mathcal{R}_z(-d\theta)\mathbf{r} = (\mathbf{r} - d\theta e_z \times \mathbf{r}).$$

Si on note (x,y,z) les coordonnées cartésiennes, on a :

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x + d\theta y, y - d\theta x, z).$$

Au premier ordre,

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x,y,z) + d\theta \left[y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right] \quad (5.22)$$

$$= \psi(x,y,z) - d\theta \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(x,y,z) \quad (5.23)$$

On reconnaît alors à la constante i/\hbar près, l'opérateur \hat{J}_z présenté plus haut exprimé en représentation $|\psi\rangle$. Ainsi, $\forall |\psi\rangle$,

$$|\psi'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\theta \hat{J}_z \right) |\psi\rangle \quad (5.24)$$

$$= \hat{R}_z(d\theta) |\psi\rangle \quad (5.25)$$

Ceci est valable en choisissant n'importe quel axe de rotation \mathbf{u} . On obtient donc :

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(d\theta) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\theta \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{u}. \quad (5.26)$$

Pour un état symétrique selon \hat{R}_z on a également la relation 5.17 :

$$\hat{R}_z(d\theta) |\psi\rangle = e^{imd\theta} |\psi\rangle \quad (5.27)$$

$$= (1 + imd\theta) |\psi\rangle \quad (5.28)$$

On obtient donc :

$$\hat{J}_z |\psi\rangle = m\hbar |\psi\rangle, \quad (5.29)$$

où le signe $(-)$ a été omis puisqu'il n'est qu'une question de définition. Nous avons obtenu le résultat recherché : pour un état de bonne symétrie, la quantité $m\hbar$ est bien la valeur propre de l'opérateur moment angulaire \hat{J}_z , et c'est une grandeur conservée. Terminons par retrouver les relations de commutations 5.21.

Pour ce faire, on utilise l'égalité suivante (démontrée p. 699-700 de [Cohen-Tannoudji et al., 1973]), valable au premier ordre par rapport à $d\theta$ et $d\theta'$:

$$\mathcal{R}_y(-d\theta')\mathcal{R}_x(d\theta)\mathcal{R}_y(d\theta')\mathcal{R}_x(-d\theta) = \mathcal{R}_z(-d\theta d\theta').$$

Cette relation illustre la structure non-commutative du groupe des rotations géométriques. Le passage de \mathcal{R} à $\hat{\mathcal{R}}$ conserve la loi de groupe (voir 3.b.γ de [Cohen-Tannoudji et al., 1973]), cette relation est donc valable pour les opérateurs $\hat{\mathcal{R}}$. On substitue alors leur expression 5.26 :

$$\left[1 + \frac{i}{\hbar} d\theta' \hat{J}_y\right] \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\theta \hat{J}_x\right] \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\theta' \hat{J}_y\right] \left[1 + \frac{i}{\hbar} d\theta \hat{J}_x\right] = 1 - \frac{i}{\hbar} d\theta d\theta' \hat{J}_z.$$

Il reste à développer l'expression de gauche et à identifier les termes à l'ordre $d\theta d\theta'$, on obtient alors directement :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z.$$

En permutant les axes x , y et z , on retrouve ainsi toutes les relations de commutation 5.21, cette fois-ci en utilisant uniquement la structures des rotations géométriques.

5.3 Moment angulaire de spin et moment angulaire orbital

Nous avons mis en avant le lien fort entre symétries du système et moment angulaire. Ceci permet de définir le moment angulaire quantiquement, sans qu'il ait forcément d'équivalent classique. À partir d'ici, nous définirons un moment angulaire **orbital** comme un moment ayant un équivalent en mécanique classique, et un moment angulaire **de spin** comme une propriété purement quantique. Nous les noterons respectivement \hat{L} et \hat{S} . On peut alors montrer en utilisant les règles d'additions des moments angulaires (Chapitre X de [Cohen-Tannoudji et al., 1973]) que le moment angulaire total du système est donné par :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}. \quad (5.30)$$

Le concept de spin a été initialement proposé par G. Uhlenbeck et S. Goudsmit en 1925, alors étudiants de P. Ehrenfest, pour expliquer une séries de résultats expérimentaux inattendus tels que l'effet Zeeman anomal ou l'expérience de Stern et Gerlach.

Pour décrire complètement l'état d'un système quantique, on peut rajouter aux coordonnées spatiales de nombreux paramètres, dont la variable de spin. Puisqu'il ne dépend pas des coordonnées spatiales, \hat{S} est également appelé moment angulaire *intrinsèque*. C'est un opérateur qui n'agit pas sur les coordonnées spatiales, contrairement à \hat{L} . Dans la partie suivante, nous décrirons plus précisément chacun de ces deux moments angulaires.

CHAPITRE 6

SÉPARATION ENTRE MOMENT ORBITAL ET MOMENT DE SPIN DE LA LUMIÈRE

Dans cette partie nous identifierons les composantes intrinsèques et extrinsèques du moment angulaire de la lumière, d'abord classiquement puis quantiquement.

6.1 Moments intrinsèque et extrinsèque d'un champ classique

Nous avons vu à la partie 3.2.3 que le moment angulaire d'un champ classique s'écrivait

$$J = \int \epsilon_0 \mathbf{r} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) d\mathbf{r}. \quad (6.1)$$

Nous cherchons à identifier deux contributions à J , dont l'une serait intrinsèque, c'est-à-dire indépendante de l'origine des coordonnées. On pourrait alors écrire $J = L + S$. Pour y parvenir, nous séparons \mathbf{E} et \mathbf{B} en leurs parties longitudinales et transverses. Un champ \mathbf{U} est longitudinal (resp. transverse) s'il vérifie $\nabla \times \mathbf{U} = 0$ (resp. $\nabla \cdot \mathbf{U} = 0$). On note¹ :

$$\mathbf{E} = E_{\parallel} + E_{\perp} \text{ et } \mathbf{B} = B_{\parallel} + B_{\perp}, \quad (6.2)$$

où \parallel et \perp représentent respectivement la composante longitudinale et transverse d'un champ. L'équation de Maxwell-Thomson, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, montre que le champ magnétique est purement transverse : $\mathbf{B} = B_{\perp}$.

Composante longitudinale

Considérons maintenant le système lumière+particules. On se place dans les conditions paraxiales du chapitre 4.2, avec A transverse : $A = A_{\perp}$. La contribution de E_{\parallel} au moment angulaire du système s'écrit :

$$\begin{aligned} J_{\parallel} &= \int \epsilon_0 \mathbf{r} \times (E_{\parallel} \times \mathbf{B}) d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_0 \int \mathbf{r} \times (E_{\parallel} \times [\nabla \times A_{\perp}]) d\mathbf{r}, \text{ où on a utilisé 4.27} \end{aligned} \quad (6.3)$$

1. Notons que tout champ vectoriel \mathbf{U} admet une décomposition en partie longitudinale et transverse. En effet, si on note $\mathbf{U} = \mathbf{U}' + \nabla \times \mathbf{U}$, alors $\nabla \times \mathbf{U}' = 0$ et $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{U}) = 0$. On a donc bien $\mathbf{U} = \mathbf{U}_{\parallel} + \mathbf{U}_{\perp}$ avec $\mathbf{U}_{\parallel} = \mathbf{U}'$ et $\mathbf{U}_{\perp} = \nabla \times \mathbf{U}$.

On montre (la démonstration est donnée dans l'annexe A.II) que 6.3 se réécrit :

$$J_{\parallel} = \int \rho(\mathbf{r} \times \mathbf{A}_{\perp}) d\mathbf{r}, \quad (6.4)$$

où ρ est la densité de charge. En général, $\rho = 0$, donc $J_{\parallel} = 0$ et $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\perp}$.

Composante transverse

Pour la composante transverse, on obtient (voir l'annexe A.II) :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\perp} &= \int \epsilon_0 \mathbf{r} \times (\mathbf{E}_{\perp} \times \mathbf{B}) d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_0 \int \left[\sum_{i=x,y,z} \mathbf{E}_{\perp}^i (\mathbf{r} \times \nabla) \mathbf{A}_{\perp}^i + \mathbf{E}_{\perp} \times \mathbf{A}_{\perp} \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.5)$$

J_{\parallel} dépend de la densité de charge ρ , elle est donc reliée aux particules présentes dans le volume. Par contre, \mathbf{J}_{\perp} ne dépend que du champ électromagnétique. On remarque que le premier terme dépend explicitement de \mathbf{r} alors que le second dépend de la nature vectorielle du champ (et donc de sa polarisation) mais pas du choix de l'origine des coordonnées du système. Par analogie avec les opérateurs quantiques, on identifie donc une partie orbitale et une partie de spin :

$$\mathbf{L} = \epsilon_0 \int d\mathbf{r} \sum_{i=x,y,z} \mathbf{E}_{\perp}^i (\mathbf{r} \times \nabla) \mathbf{A}_{\perp}^i \quad \mathbf{S} = \epsilon_0 \int d\mathbf{r} \mathbf{E}_{\perp} \times \mathbf{A}_{\perp} \quad (6.6)$$

Ces résultats permettent de définir \mathbf{L} et \mathbf{S} pour un faisceau donné. Dans le paragraphe suivant nous reviendrons au niveau microscopique et définirons le MAO et MAS d'un photon.

6.2 Le moment angulaire du photon

6.2.1 Exemple de quantification : ensemble d'oscillateurs harmoniques matériels

Expliquons le processus de quantification sur l'exemple simple d'un ensemble de N oscillateurs harmoniques indépendants, de mêmes masses m mais de pulsations différentes ω_i , $i = 1 \dots N$. On commence par écrire l'énergie du système :

$$H = \sum_{i=1 \dots N} \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \right), \quad (6.7)$$

où x_i et p_i sont la position et l'impulsion de la particule i , les variables classiques conjuguées. On les remplace par les opérateurs \hat{x}_i et \hat{p}_i , qui obéissent aux règles de commutation canoniques :

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_{i'}] = i\hbar \delta_{ii'}, \quad (6.8)$$

où δ est le delta de Kronecker. On obtient alors l'hamiltonien du système \hat{H} , dont on doit chercher les valeurs et vecteurs propres. Pour ce faire, on introduit les opérateurs de *création* et d'*annihilation*, qui sont conjugués hermitiques et s'expriment respectivement :

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}} \hat{x}_i - \frac{i}{\sqrt{\hbar m\omega_i}} \hat{p}_i \right) \quad (6.9)$$

$$\hat{a}_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}} \hat{x}_i + \frac{i}{\sqrt{\hbar m\omega_i}} \hat{p}_i \right) \quad (6.10)$$

$$(6.11)$$

On inverse ces relations pour exprimer \hat{x}_i et \hat{p}_i :

$$\hat{x}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_i}} (\hat{a}_i + \hat{a}_i^\dagger) \quad (6.12)$$

$$\hat{p}_i = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m\omega_i}{2}} (\hat{a}_i - \hat{a}_i^\dagger) \quad (6.13)$$

$$(6.14)$$

L'hamiltonien prend alors la forme intéressante :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) = \sum_i \hbar\omega_i \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right), \quad (6.15)$$

où on a utilisé la règle de commutation $[\hat{a}_i, \hat{a}_{i'}^\dagger] = \delta_{ii'}$ facilement obtenue à partir de celles de \hat{x}_i et \hat{p}_i . On introduit alors $\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$, appelé opérateur *nombre d'occupation*. Le spectre de cet opérateur est l'ensemble des nombres entiers n_i non-négatifs (voir section V.B.2 de [Cohen-Tannoudji et al., 1973]). On en conclut que l'énergie du système est quantifiée et vaut :

$$E = \sum_{i=1\dots N} \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2}). \quad (6.16)$$

6.2.2 La quantification du champ électromagnétique

Le champ électromagnétique peut être traité de façon analogue à l'ensemble d'oscillateurs harmoniques. Pour ce faire, on l'exprime en fonction de N modes, qui seront analogues aux N oscillateurs. Nous avons déjà détaillé ce problème au chapitre 4. Nous avons vu qu'on part du vecteur potentiel A et qu'on l'exprime sur une base de notre choix, telle que les ondes planes, les modes de Laguerre-Gauss, de Hermite-Gauss, etc. On considère des modes purement transverses, qu'on note F_i . Ils forment une base orthonormée. Dans la jauge de Coulomb, A est également transverse et s'écrit :

$$A = \sum_i \mathcal{A}_i (\alpha_i F_i + \alpha_i^* F_i^*), \quad (6.17)$$

où α_i est une amplitude complexe sans dimension et $\mathcal{A}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_i}}$ est une constante de normalisation.

De manière générale, il est intéressant de choisir une base F_i adaptée aux grandeurs physiques que l'on mesure. Dans une approche quantique, on choisit un ensemble d'opérateurs hermitiens qui commutent et on cherche leurs fonctions propres communes. Par exemple, si on choisit les opérateurs d'impulsion $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ et l'opérateur de spin, les fonctions propres communes sont les ondes planes progressives. Les valeurs propres sont alors k_x, k_y, k_z , et l'hélicité $\alpha = \pm 1$. On indexera par la suite F_i par l'ensemble β de ces valeurs propres : pour les ondes planes, la base est F_β , avec $\beta = (k_x, k_y, k_z, \alpha)$.

L'énergie du rayonnement peut alors s'écrire en fonction de A . [Aspect et Grangier, 2005] montrent qu'elle prend la même forme que l'énergie de l'ensemble d'oscillateurs harmoniques 6.7 avec A comme analogue de la position et E_\perp celui de l'impulsion. On peut alors définir les opérateur de création et d'annihilation de la même façon qu'auparavant pour obtenir l'hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{\beta} \hbar\omega_{\beta} \left(\hat{a}_{\beta}^{\dagger} \hat{a}_{\beta} + \frac{1}{2} \right), \quad (6.18)$$

Tout comme \hat{x}_i et \hat{p}_i auparavant, les opérateurs associées aux grandeurs physiques s'expriment en fonction des $\hat{a}_{\beta}^{\dagger}$ et \hat{a}_{β} (voir [Van Enk et Nienhuis, 1994]) :

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{\beta} \mathcal{A}_{\beta} (\hat{a}_{\beta} F_{\beta} + \hat{a}_{\beta}^{\dagger} F_{\beta}^*) \\ \hat{E}_{\perp} &= \sum_{\beta} i\omega_{\beta} \mathcal{A}_{\beta} (\hat{a}_{\beta} F_{\beta} - \hat{a}_{\beta}^{\dagger} F_{\beta}^*) \\ \hat{B} &= \sum_{\beta} \mathcal{A}_{\beta} (\hat{a}_{\beta} \nabla \times F_{\beta} + \hat{a}_{\beta}^{\dagger} \nabla \times F_{\beta}^*) \end{aligned} \quad (6.19)$$

Précisons la forme de l'espace dans lequel évolue le champ. Nous avons déjà introduit l'opérateur nombre d'occupation $\hat{N}_{\beta} = \hat{a}_{\beta}^{\dagger} \hat{a}_{\beta}$, dont les valeurs propres sont les entiers positifs ou nuls n_{β} . On note ses vecteurs propres $|n_{\beta}\rangle$. Ces vecteurs forment une base des états du champ dans le mode β . Les modes F_{β} constituant une base complète, on voit que les états propres de \hat{H} sont les produits tensoriels entre tous les états $|n_{\beta}\rangle : |n_{\beta_1}\rangle \otimes |n_{\beta_2}\rangle \otimes \dots$. En fait, chaque état peut être vu comme un ensemble de particules indépendantes comportant n_{β_1} particules dans le mode β_1 , n_{β_2} dans le mode β_2 , etc. Ces particules sont appelées **photons**² et décrivent les excitations élémentaires de chacun des modes du champ quantifié. L'opérateur de création $\hat{a}_{\beta}^{\dagger}$

2. Comme pour toute particule, on peut définir la fonction d'onde d'un photon. Il faut cependant effectuer une distinction importante avec le cas d'une particule telle qu'un atome. En effet, le photon se déplace à la vitesse de la lumière, ce qui oblige à utiliser une description relativiste. Dans ce cas, la fonction d'onde ne peut pas être vue comme l'amplitude de probabilité de trouver le photon à un endroit donné. En effet, on vient de voir que l'énergie du photon s'écrit $E = \hbar\omega = \hbar|k|c = |\mathbf{p}|c$. On

augmente le nombre de photon dans le mode β d'une unité, tandis que \hat{a}_β le diminue. Ils vérifient les règles de commutation [Aspect et Grangier, 2005] :

$$[\hat{a}_\beta, \hat{a}_{\beta'}^\dagger] = \delta_{\beta\beta'} \quad [\hat{a}_\beta, \hat{a}_{\beta'}] = [\hat{a}_\beta^\dagger, \hat{a}_{\beta'}^\dagger] = 0. \quad (6.21)$$

6.2.3 Opérateurs de moment angulaire

Ayant obtenu les expressions des opérateurs associés au champ électromagnétique, calculons celles des opérateurs de moment angulaire orbital et de spin. On utilise les expressions trouvées classiquement (équation 6.6) :

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 \int d\mathbf{r} \mathbf{E}_\perp \times \mathbf{A}_\perp \quad \mathbf{L} = \epsilon_0 \int d\mathbf{r} \sum_{i=x,y,z} \mathbf{E}_\perp^i (\mathbf{r} \times \nabla) \mathbf{A}_\perp^i \quad (6.22)$$

On substitue alors les expressions quantifiées (6.19) de \mathbf{E}_\perp et \mathbf{A}_\perp :

$$\hat{\mathbf{S}} = \epsilon_0 \sum_{\beta,\beta'} i\omega_\beta \mathcal{A}_\beta \mathcal{A}_{\beta'} \int d\mathbf{r} [\hat{a}_\beta \mathbf{F}_\beta - \hat{a}_\beta^\dagger \mathbf{F}_\beta^*] \times [\hat{a}_{\beta'} \mathbf{F}_{\beta'} + \hat{a}_{\beta'}^\dagger \mathbf{F}_{\beta'}^*] \quad (6.23)$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \epsilon_0 \sum_{\beta,\beta'} i\omega_\beta \mathcal{A}_\beta \mathcal{A}_{\beta'} \int d\mathbf{r} \sum_{i=x,y,z} [\hat{a}_\beta \mathbf{F}_\beta^i - \hat{a}_\beta^\dagger \mathbf{F}_\beta^{*i}] (\mathbf{r} \times \nabla) [\hat{a}_{\beta'} \mathbf{F}_{\beta'}^i + \hat{a}_{\beta'}^\dagger \mathbf{F}_{\beta'}^{*i}] \quad (6.24)$$

[Van Enk et Nienhuis, 1994] montrent qu'on obtient les résultats suivants pour $\hat{\mathbf{S}}$ et $\hat{\mathbf{L}}$ ³ :

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta,\beta'} (\hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_{\beta'} + \hat{a}_{\beta'} \hat{a}_\beta^\dagger) \langle \mathbf{F}_\beta | \hat{\mathcal{L}} | \mathbf{F}_{\beta'} \rangle \quad \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta,\beta'} (\hat{a}_\beta^\dagger \hat{a}_{\beta'} + \hat{a}_{\beta'} \hat{a}_\beta^\dagger) \langle \mathbf{F}_\beta | \hat{\mathcal{S}} | \mathbf{F}_{\beta'} \rangle, \quad (6.25)$$

où on a utilisé les opérateurs de la mécanique quantique pour le moment angulaire orbital et de spin d'une particule de spin 1, définis par :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}} &= -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla), \\ (\hat{\mathcal{S}}_k)_{ij} &= -i\hbar\epsilon_{ijk}, \end{aligned} \quad (6.26)$$

où $i,j,k = x,y,z$ et ϵ_{ijk} est le symbole de Levi-Civita, défini par

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 0, & \text{si un des trois indices apparaît plus d'une fois} \\ 1, & \text{si } i,j,k \text{ est une permutation paire de 1,2,3} \\ -1, & \text{si } i,j,k \text{ est une permutation impaire de 1,2,3} \end{cases} \quad (6.27)$$

peut alors écrire l'incertitude sur la position du photon comme :

$$\Delta x \sim \hbar c/E = \hbar/p. \quad (6.20)$$

Δx est donc de l'ordre de grandeur de la longueur de de Broglie de la particule, soit dans le cas du photon la longueur d'onde de la lumière. On voit donc que la position d'un photon n'a de sens que si le problème est grand comparé à la longueur d'onde, ce qui revient en fait à passer à la limite classique.

3. La démonstration de ce résultat dépasse le cadre de cette thèse. On pourra se reporter à l'annexe VI de [Simmons et Guttmann, 1970].

Évaluons l'expression de \hat{S} dans la base des ondes planes. On choisit alors les F_β avec $\beta = k_x, k_y, k_z, \alpha$, ce qui permet d'écrire $F_{k\alpha} = \epsilon_{k\alpha} e^{ik \cdot r}$, où $\epsilon_{k\alpha}$ est un vecteur unitaire. On réécrit alors l'équation 6.25 :

$$\begin{aligned}\hat{S} &= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{k\alpha, k'\alpha'} (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k'\alpha'} + \hat{a}_{k'\alpha'}^\dagger \hat{a}_{k\alpha}) \int d\mathbf{r} \epsilon_{k\alpha}^* e^{-ik \cdot \mathbf{r}} \times \epsilon_{k'\alpha'} e^{ik' \cdot \mathbf{r}} \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{k\alpha, k'\alpha'} (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k'\alpha'} + \hat{a}_{k'\alpha'}^\dagger \hat{a}_{k\alpha}) \epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k'\alpha'} \int d\mathbf{r} e^{-ik \cdot \mathbf{r}} e^{ik' \cdot \mathbf{r}} \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{k\alpha, k'\alpha'} (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k'\alpha'} + \hat{a}_{k'\alpha'}^\dagger \hat{a}_{k\alpha}) \epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k'\alpha'} \delta_{k,k'} \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \sum_{k\alpha, \alpha'} \epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k\alpha'} (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k\alpha'} + \hat{a}_{k\alpha'}^\dagger \hat{a}_{k\alpha})\end{aligned}\quad (6.28)$$

On utilise alors la règle de commutation 6.21 pour écrire :

$$\hat{S} = -i\hbar \sum_{k\alpha, \alpha'} \epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k\alpha'} (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k\alpha'} + \frac{1}{2} \delta_{\alpha, \alpha'}) \quad (6.29)$$

Cette expression est valable quelle que soit la base choisie pour les vecteurs de polarisation $\epsilon_{k\alpha}$. Il est naturel de la choisir telle que $\epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k\alpha}$ aient une forme simple. Par exemple, si on prend les deux vecteurs réels orthogonaux, ϵ_{kx} et ϵ_{ky} , qui décrivent les deux polarisations linéaires, on a :

$$\epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k\alpha'} = \pm \frac{k}{|k|} (1 - \delta_{\alpha, \alpha'}), \quad (6.30)$$

ce qui donne :

$$\hat{S} = i\hbar \sum_k \frac{k}{|k|} (\hat{a}_{ky}^\dagger \hat{a}_{kx} - \hat{a}_{kx}^\dagger \hat{a}_{ky}), \quad (6.31)$$

ce qui montre que \hat{S} n'a que des éléments non-diagonaux dans cette base. On peut au contraire choisir la base des polarisations circulaires, dont les vecteurs unitaires, cette fois complexes, s'écrivent :

$$\epsilon_{k,+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{kx} + i\epsilon_{ky}) \quad (6.32)$$

$$\epsilon_{k,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{kx} - i\epsilon_{ky}). \quad (6.33)$$

Ils représentent respectivement les ondes polarisées circulairement gauche et droite. Cette fois,

$$\epsilon_{k\alpha}^* \times \epsilon_{k\alpha'} = i\alpha \frac{k}{|k|} \delta_{\alpha, \alpha'}, \quad (6.34)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned}\hat{S} &= \sum_{k,\alpha} \hbar \frac{k}{|k|} \alpha (\hat{a}_{k\alpha}^\dagger \hat{a}_{k\alpha} + \frac{1}{2}), \\ &= \sum_{k,\alpha} \hbar \frac{k}{|k|} (\hat{N}_{k,+1} - \hat{N}_{k,-1}),\end{aligned}\quad (6.35)$$

où \hat{N} sont les opérateurs nombre d'occupation définis plus hauts. Dans cette base, \hat{S} est complètement diagonal et on voit que le moment angulaire de spin associé à un vecteur d'onde k vaut $\hbar \frac{k}{|k|}$ multiplié par la différence entre le nombre de photons polarisés circulairement gauches et droits.

De plus, on voit que \hat{S} n'est constitué que des opérateurs nombres d'occupation. Par conséquent, toutes ses composantes commutent. Autrement dit, $[S_i, S_j] = 0 \forall (i, j)$. \hat{S} ne vérifie donc pas les règles de commutation 5.21 définissant un opérateur de moment angulaire. Par contre, on peut montrer que le moment angulaire total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{S} + \hat{\mathbf{L}}$ vérifie toujours ces règles [Lenstra et Mandel, 1982]. Les relations de commutations pour $\hat{\mathbf{L}}$ peuvent être directement obtenues en utilisant celles de $\hat{\mathbf{J}}$ et \hat{S} , et on trouve également que $\hat{\mathbf{L}}$ n'est pas un moment angulaire, et que $\hat{\mathbf{L}}$ et \hat{S} ne commutent pas.

Ce résultat peut paraître étonnant : la séparation de $\hat{\mathbf{J}}$ n'est donc pas possible pour le champ électromagnétique, les deux composantes obtenues n'étant pas des moments angulaires. Ce problème est lié au fait que le photon se déplace à la vitesse de la lumière. En effet, le moment angulaire de spin peut être vu comme le moment angulaire de la particule dans le référentiel dans lequel elle est au repos. Un tel référentiel n'existe pas pour le photon. Une autre façon de le voir consiste à utiliser le lien entre rotations et moment angulaire. Pour qu'un opérateur soit un moment angulaire de spin, il doit générer des rotations de la polarisation par rapport à un axe quelconque. Dans le cas du photon, c'est seulement vrai autour de l'axe de propagation : il ne peut y avoir de symétrie autour de tous les axes puisqu'il existe toujours un axe privilégié. Ainsi, seul le moment angulaire *total* du champ a un sens.

Toutefois, il est possible de montrer [Van Enk et Nienhuis, 1994] que les composantes de \hat{S} et de $\hat{\mathbf{L}}$ selon k génèrent bien des rotations autour de k . Si l'onde se propage selon une direction z bien définie, c'est-à-dire que $k \approx k_z$, alors la séparation $J_z = S_z + L_z$ est justifiée. S_z et L_z constituent alors des observables qui commutent, et il est possible de chercher des fonctions de bases qui sont des états propres communs à ces deux opérateurs.

CHAPITRE 7

MODES DU CHAMP PORTANT DU MOMENT ANGULAIRE

Au chapitre 4, nous avons remarqué que deux formes de champ particulières portaient du moment angulaire : les ondes polarisées circulairement et les modes de Laguerre-Gauss. Nous disposons maintenant des outils pour chercher des solutions de l'équation d'onde pour lesquelles le photon a un moment angulaire défini.

7.1 États propres de moment angulaire

On cherche une base des états du champ dans laquelle le moment angulaire de spin et orbital sont bien définis, de même que la quantité de mouvement et l'énergie. Les solutions de ce problème doivent être fonctions propres des opérateurs correspondant, elles existent donc si ces opérateurs commutent. On choisit les observables \hat{S}_z et \hat{L}_z . On rajoute \hat{P}_z , la quantité de mouvement selon z , et $\hat{\mathbf{P}}^2$. La résolution de ce problème est détaillée dans [Van Enk et Nienhuis, 1994], qui montrent que les fonctions propres communes de ces quatres observables sont les F_{s,m,k_z,k_t} , dont on donne l'expression en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned} F_\beta^x &= \frac{k_z - sk}{k} f(k_t, k_z, m + 1) + \frac{k_z + sk}{k} f(k_t, k_z, m - 1), \\ F_\beta^y &= -i \left[\frac{k_z - sk}{k} f(k_t, k_z, m + 1) - \frac{k_z + sk}{k} f(k_t, k_z, m - 1) \right], \\ F_\beta^z &= \frac{k_t}{\sqrt{2k}} f(k_t, k_z, m). \end{aligned} \quad (7.1)$$

On a noté k_z le nombre d'onde longitudinal, k_t le nombre d'onde transverse, m est un entier relatif et $s = \pm 1$. Les fonctions $f(k_t, k_z, m)$ valent :

$$f(k_t, k_z, m) = J_m(k_t \rho) \exp(ik_z z) \exp(im\phi), \quad (7.2)$$

où (ρ, ϕ) sont les coordonnées cylindriques et où J_m est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m . Les fonctions J_m sont représentées pour $m = 0 \dots 4$ sur la Figure 7.1.

Le sens physique de m et s est obtenu par application des opérateurs de moment angulaire aux fonctions F_β :

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |F_\beta\rangle &= m\hbar |F_\beta\rangle \\ \hat{S}_z |F_\beta\rangle &= \frac{sk_z\hbar}{k} |F_\beta\rangle \\ \hat{L}_z |F_\beta\rangle &= m\hbar - \frac{sk_z\hbar}{k} |F_\beta\rangle. \end{aligned} \quad (7.3)$$

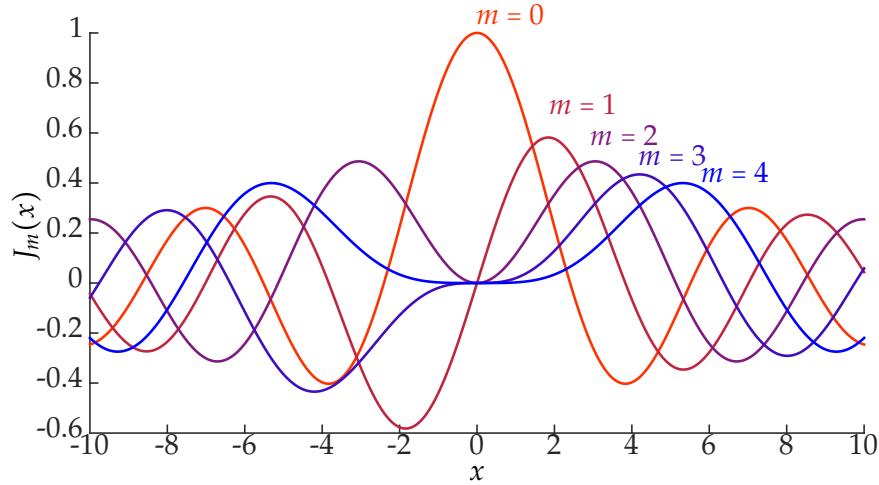


FIGURE 7.1 – Fonctions de Bessel de première espèce $J_m(x)$ tracées pour $m = 0 \dots 4$ et $x = -10 \dots 10$.

On a donc bien trouvé des fonctions propres de ces opérateurs. m est le nombre quantique associé au moment angulaire selon z total du mode, tandis que $\frac{sk_z\hbar}{k}$ est celui associé à son moment angulaire de spin selon z . Remarquons que le MAS est une quantité continue : encore une fois, S_z et L_z ne sont pas des opérateurs de moment angulaire dans le cas général, sans quoi leurs valeurs propres seraient discrètes.

Nous pouvons maintenant étudier le moment angulaire porté par une onde plane polarisée circulairement ou un mode de Laguerre-Gauss. Nous retrouverons ainsi les résultats obtenus classiquement au chapitre 4, mais ils auront cette fois un sens au niveau microscopique.

7.2 Moment angulaire de spin et polarisation de la lumière

Commençons par le moment angulaire de spin. Remarquons d'abord que s n'apparaît pas dans le profil spatial des modes F_β , mais plutôt dans les relations entre les différentes composantes du champ. C'est assez naturel, puisque le spin est relié à la structure vectorielle du champ et donc à sa polarisation. Nous avions déjà observé ce point dans le cas classique, où la contribution du moment angulaire de spin s'écrit $S = \epsilon_0 \int d\mathbf{r} \mathbf{E}_\perp \times \mathbf{A}_\perp$ (6.6).

Une onde plane progressive selon z et polarisée circulairement a une extension

transverse infinie, et vérifie $k_t = 0$, soit $k = k_z$. Les expressions 7.1 se simplifient :

$$\begin{aligned} F_\beta^x &= (1-s)f(0, k_z, m+1) + (1+s)f(0, k_z, m-1), \\ F_\beta^y &= -i[(1-s)f(0, k_z, m+1) - (1+s)f(0, k_z, m-1)], \\ F_\beta^z &= 0 \end{aligned} \quad (7.4)$$

On retrouve bien que F_β^z s'annule. Remarquons ensuite que $f(0, k_z, i) \propto J_i(0)$. Ainsi, $f(0, k_z, i)$ est non nul si et seulement si $i = 0$. Les seules valeurs de m pour lesquelles le champ n'est pas totalement nul sont donc $m = \pm 1$. On trouve donc deux solutions non nulles :

$m = 1$	$m = -1$
$F_\beta^x = (1+s)f(0, k_z, 0)$	$F_\beta^x = (1-s)f(0, k_z, 0)$
$F_\beta^y = i(1+s)f(0, k_z, 0)$	$F_\beta^y = -i(1-s)f(0, k_z, 0)$

On trouve ainsi les valeurs de s pour que le champ ne soit pas nul :

$m = 1, s = 1$	$m = -1, s = -1$
$F_\beta^x = iF_\beta^y = \exp(ik_z z)$	$F_\beta^x = -iF_\beta^y = \exp(ik_z z)$
Onde plane circulaire gauche	Onde plane circulaire droite

Nous avons ainsi retrouvé les polarisations circulaires droites et gauches, contenues dans les fonctions F_β . On obtient également leur moment angulaire en tant que valeur propre des opérateurs agissant sur l'espace $|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots$ du champ quantifié :

Circulaire Gauche	Circulaire Droite
$\hat{J}_z L\rangle = \hbar L\rangle,$	$\hat{J}_z R\rangle = -\hbar R\rangle,$
$\hat{S}_z L\rangle = \hbar L\rangle,$	$\hat{S}_z R\rangle = -\hbar R\rangle,$
$\hat{L}_z L\rangle = 0.$	$\hat{L}_z R\rangle = 0.$

(7.5)

La séparation du moment angulaire en parties spin et orbitale est ici justifiée, ce qui est cohérent avec le fait qu'on obtienne des valeurs propres discrètes pour ces opérateurs. Enfin, les ondes polarisées linéairement sont constituées d'un même nombre de photons circulaires droits et gauches, ce qui donne une valeur propre de S_z égale à zéro.

7.3 Moment angulaire orbital et modes de Laguerre-Gauss

Appliquons maintenant la même démarche aux modes de Laguerre-Gauss. Nous avons vu que ces modes étaient solution de l'équation d'Helmholtz paraxiale (voir partie 4.3.2), ce qui amène à considérer $k_t \ll k$. Sans perte de généralité, supposons $s = 1$, c'est-à-dire une onde polarisée circulaire gauche. Dans les conditions

paraxiales, les fonctions de base adaptées 7.1 s'écrivent :

$$\begin{aligned} F_\beta^x &\approx f(k_t, k_z, m-1), \\ F_\beta^y &\approx i f(k_t, k_z, m-1), \\ F_\beta^z &\approx 0 \end{aligned} \quad (7.6)$$

Les F_β constituent une base, on peut donc y décomposer un champ de LG d'indice (ℓ, p) . Pour chaque composante du champ $i = x, y, z$, on écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{LG}_{\ell,p}^i &= \sum_{\beta} \langle F_\beta^i \rangle | \mathcal{LG}_{\ell,p}^i | F_\beta^i F_\beta^i \rangle \\ &= \sum_{\beta} \left[\int_{\rho, \phi} (\mathcal{LG}_{\ell,p}^i)^* \cdot F_\beta^i \, dV \right] | F_\beta^i \rangle. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Remarquons maintenant que $\mathcal{LG}_{\ell,p}^i \propto e^{i\ell\phi}$ et $F_\beta^i \propto e^{i(m-1)\phi}$. Ce sont là les seules dépendances azimutales. Ainsi, l'intégrale dans 7.7 est non nulle si et seulement si $m = \ell + 1$. On obtient donc le moment angulaire d'un mode de Laguerre-Gauss polarisé circulairement gauche : son MAS vaut $s\hbar = \hbar$, son MA total vaut $m\hbar = (\ell + s)\hbar$, et son MA orbital vaut $(m - s)\hbar = \ell\hbar$.

$m = \ell + 1, s = 1$	$m = \ell - 1, s = -1$
LG circulaire gauche $\hat{J}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = (\ell + 1)\hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$ $\hat{S}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = \hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$ $\hat{L}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = \ell\hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$	LG circulaire droite $\hat{J}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = (\ell - 1)\hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$ $\hat{S}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = -\hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$ $\hat{L}_z \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle = \ell\hbar \mathcal{LG}_{\ell,p}^L\rangle$

De même que pour les ondes planes polarisées circulairement, les valeurs propres sont ici discrètes. Dans l'approximation paraxiale, la séparation $J_z = L_z + S_z$ est également légitime. Ainsi, on peut générer un mode ne portant que du moment angulaire orbital : la somme de deux modes de LG de même ℓ , l'un polarisé gauche et l'autre droit, donne un MAS de 0 et un MAO de ℓ .

CHAPITRE 8

RÈGLES DE SÉLECTION DU MOMENT ANGULAIRE DANS LA PHOTOIONISATION

8.1 Transitions multipolaires

Nous étudions ici le rôle respectif du MAO et du MAS dans une interaction entre la lumière et un atome. Notons $|\psi_i\rangle$ l'état initial de l'atome. Il peut émettre ou absorber un photon d'énergie $\hbar\omega$ et passer à l'état final $|\psi_f\rangle$. On considère le système atome + champ électromagnétique, dont l'hamiltonien prend la forme :

$$H = H_{champ} + H_{atome} + H_{int},$$

où H_{champ} et H_{atome} sont les hamiltoniens du champ et de l'atome non perturbés, et H_{int} est l'hamiltonien d'interaction. Pour une particule de charge q , de masse m , de position \mathbf{r} et de moment canonique \mathbf{p} , il s'écrit dans la jauge de Coulomb :

$$H_{int} = -\frac{q}{m}\mathbf{A}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r},t) + q\Phi(\mathbf{r},t), \quad (8.1)$$

où \mathbf{A} et Φ sont les potentiels vecteurs et scalaires définis page 42.

Pour simplifier le problème, intéressons-nous aux échelles de grandeur. L'extension typique d'une fonction d'onde électronique autour d'un atome, qu'on note a , est de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire plusieurs ordres de grandeur plus faible que la longueur d'onde du champ λ ¹. On a donc $a/\lambda \ll 1$. Notons \mathbf{R}_0 la position du centre de masse de l'atome et $\mathbf{r} = \mathbf{R}_0 + \delta\mathbf{r}$ celle d'un électron. Comme $|\delta\mathbf{r}| \sim a \ll |\mathbf{R}_0|$, on peut effectuer un développement limité des champs électromagnétiques au voisinage de $\mathbf{r} = \mathbf{R}_0$. Ce développement s'écrit, par exemple pour \mathbf{E} :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{R}_0) + (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{E}(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2!}(\mathbf{r} \cdot \nabla)^2\mathbf{E}(\mathbf{R}_0) + \dots \quad (8.2)$$

On en déduit \mathbf{A} et Φ , qu'on réinjecte dans 8.1 pour obtenir H_{int} comme un développement limité en puissances de \mathbf{r} . Ce développement se réécrit [Barron, 2004] :

$$H_{int} = q_{tot}\Phi(\mathbf{R}_0,t) - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_0,t) - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}_0,t) - [\overleftrightarrow{\mathbf{Q}} \cdot \nabla] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_0,t) - \dots, \quad (8.3)$$

1. Dans le domaine visible, $\lambda \sim 400 - 800$ nm. Dans le domaine extrême ultraviolet, qui nous intéressera par la suite, $\lambda \sim 10 - 100$ nm.

où on a noté

$$\text{La charge totale du système (monopole)} \quad q_{tot} = \sum_n q_n \quad (8.4)$$

$$\text{Le moment dipolaire électrique total} \quad \mathbf{p} = \sum_n q_n \mathbf{r}_n \quad (8.5)$$

$$\text{Le moment dipolaire magnétique total} \quad \mathbf{m} = \sum_n (q_n/2m_n) \mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n \quad (8.6)$$

$$\text{Le moment quadripolaire électrique total} \quad \vec{\mathbf{Q}} = \sum_n (q_n/2) \mathbf{r}_n \otimes \mathbf{r}_n \quad (8.7)$$

(8.8)

On vient de réaliser une *expansion multipolaire* du champ électromagnétique. Le premier terme de 8.3 disparaît pour un système neutre. Les suivants décrivent respectivement une interaction dipolaire électrique, une dipolaire magnétique, une quadripolaire électrique, puis tous les 2^j -polaires électriques et magnétiques. a/λ étant faible, le premier terme non nul domine en général tous les suivants et on dit que la transition $i \rightarrow f$ est 2^j -polaire électrique ou magnétique.

8.2 Règles de sélection

Un photon absorbé ou émis dans une transition 2^j -polaire a des propriétés particulières. On montre en effet [Berestetskii et al., 1982] qu'il a une parité $P = (-1)^j$ pour un multipôle électrique, $P = (-1)^{j+1}$ pour un multipôle magnétique, et un moment angulaire égal à j . Bien sûr, la transition $i \rightarrow f$ doit respecter la conservation de la parité et du moment angulaire total (voir section 5.1). Ceci impose des conditions à ψ_i et ψ_f , appelées *règles de sélection*. Si l_i, π_i, l_f, π_f sont les moments angulaires et parités de ψ_i et ψ_f , les règles de sélection habituelles s'écrivent [Cohen-Tannoudji et al., 1973] :

$$l_f - l_i = \pm j \quad \text{et} \quad \pi_f = P\pi_i. \quad (8.9)$$

Si ces règles ne sont pas vérifiées, la transition est interdite et l'élément de matrice de transition $\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle$ est nul.

De manière intéressante, on voit que dans une transition quadripolaire électrique, $j = l_f - l_i = 2$. C'est-à-dire que deux unités de moment angulaire peuvent être échangées entre le champ et l'atome. Bien sûr, le photon ne peut porter qu'un moment angulaire de spin $s = \pm 1$. Il est donc tentant de penser que la seconde unité de moment angulaire est fournie par le moment angulaire *orbital*. Dans la partie suivante, nous verrons que ce n'est pas nécessairement le cas.

8.3 Rôle du moment angulaire orbital dans une transition multipolaire

Considérons donc un champ portant du moment angulaire orbital. Dans les coordonnées cylindriques, nous l'écrivons :

$$E(r,\theta,z,t) = \mathbf{u}f(r)e^{i(kz-\omega t)}e^{i\ell\theta}$$

où \mathbf{u} est le vecteur unitaire selon la polarisation du champ complexe, $f(r)$ est le profil transverse du champ qui ne dépend que de r , et $e^{i\ell\theta}$ est la phase hélicoïdale donnant un MAO de ℓ au champ (voir section 7.3).

On considère un système hydrogénoid à deux particules : un électron et un noyau sans spin, notés 1 et 2. On note leurs vecteurs positions \mathbf{q}_i . Le centre de masse du système est alors en $\mathbf{Q} = (m_1\mathbf{q}_1 + m_2\mathbf{q}_2)/M$, et la coordonnée interne du système est $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$. Nous verrons qu'il est essentiel ici de considérer \mathbf{Q} comme un variable dynamique et non pas de la laisser fixe.

Dans ces conditions, le système atome + champ est défini par :

- Les opérateurs nombres $|\hat{N}_\beta\rangle$ décrivent l'état du champ quantifié, qui a un MAO de ℓ (voir section 6.2.2).
- Le centre de masse de coordonnées $\mathbf{Q} = (Q, \phi_Q, z_Q)$ est libre de se translater ou de tourner. On note P_Q sa quantité de mouvement et L_Q son moment angulaire. Ce sont les coordonnées *externes* de l'atome.
- Les nombres quantiques internes sont ceux d'un état hydrogénoid. On les note $|\psi_i\rangle = |n_i, l_i, m_i\rangle$ pour l'état initial et $|\psi_f\rangle = |n_f, l_f, m_f\rangle$ pour l'état final. On note la coordonnée interne $\mathbf{q} = (q, \phi_q, z_q)$.

Le couplage lumière-matière est décrit par l'élément de matrice de transition suivant :

$$\mathcal{M}_{if} = \langle P'_Q, L'_Q ; \psi_f ; \hat{N}'_\beta | H_{int} | P_Q, L_Q ; \psi_i ; \hat{N}_\beta \rangle \quad (8.10)$$

Le calcul est réalisé dans [Babiker et al., 2002], en négligeant les effets du champ magnétique et en effectuant un développement limité au voisinage de Q . La forme de la solution est :

$$H_{int} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} (1 + \beta q_z) \times \left(\chi e^{i\ell\phi_Q} + \delta q_\parallel \left[\epsilon e^{i(\ell-1)\phi_Q} e^{i\phi_q} + \gamma e^{i(\ell+1)\phi_Q} e^{-i\phi_q} \right] \right) + \text{c.c.}, \quad (8.11)$$

$\alpha, \beta, \chi, \delta, \epsilon, \gamma$ sont des facteurs dont les expressions complètes ne sont pas essentielles.

On obtient bien un développement en puissance des composantes cartésiennes de q . On peut donc identifier les transitions multipolaires et trouver lorsque l'élément de matrice de transition 8.10 est non nul.

(1) Transition dipolaire électrique : on considère la partie de 8.11 linéaire en q :

$$H_{int}^{dipole} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} \times \chi e^{i\ell\phi_Q} + \text{c.c.}$$

On effectue alors l'intégrale sur toutes les coordonnées pour calculer l'élément de matrice de transition. Le terme intéressant ici est $e^{i\ell\phi_Q}$. En effet, en calculant \mathcal{M}_{if} , on est amené à effectuer l'intégration sur l'angle externe, ϕ_Q . L'état initial a un moment angulaire L_Q , sa fonction d'onde associée présentera donc un terme $e^{iL_Q\phi_Q}$. De même, la fonction d'onde associée à l'état final présentera un terme en $e^{iL'_Q\phi_Q}$. L'intégrale selon ϕ_Q prend donc la forme :

$$\int_0^{2\pi} \dots e^{-iL'_Q\phi_Q} H_{int} e^{iL_Q\phi_Q} d\phi_Q = \int_0^{2\pi} \dots e^{-iL'_Q\phi_Q} e^{i\ell\phi_Q} e^{iL_Q\phi_Q} d\phi_Q \quad (8.12)$$

Cette intégrale est non nulle si et seulement si :

$$L'_Q + \ell - L_Q = 0. \quad (8.13)$$

Insistons sur le fait que L_Q est le moment angulaire *externe* du système. Le MAO du champ, ℓ , est donc transféré au centre de masse de position Q . Les règles de sélection internes ne sont quant à elles pas modifiées par la présence de MAO.

(2) Transition quadripolaire électrique : on étudie la partie quadratique en q . On obtient trois termes différents :

- $H_{int}^{quad,1} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} \beta q_z \times \chi e^{i\ell\phi_Q} + \text{c.c.}$
- $H_{int}^{quad,2} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} \times \delta q_{||} \epsilon e^{i(\ell-1)\phi_Q} e^{i\phi_q} + \text{c.c.}$
- $H_{int}^{quad,3} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} \times \delta q_{||} \gamma e^{i(\ell+1)\phi_Q} e^{-i\phi_q} + \text{c.c.}$

$H_{int}^{quad,1}$ ne présente qu'un terme de phase en $\ell\phi_Q$. Les conclusions sont donc identiques à celles avec H_{int}^{dipole} : le MAO du champ est transféré au centre de masse.

Au contraire, $H_{int}^{quad,2}$ et $H_{int}^{quad,3}$ font apparaître la coordonnée interne de l'atome. Pour le premier, la phase de H_{int} est $e^{i(\ell-1)\phi_Q} e^{i\phi_q}$. L'élément de matrice de transition prendra donc la forme :

$$\dots \int_0^{2\pi} e^{-iL'_Q\phi_Q} e^{i(\ell-1)\phi_Q} e^{iL_Q\phi_Q} d\phi_Q \times \int_0^{2\pi} e^{-il_f\phi_q} e^{i\phi_q} e^{il_i\phi_q} d\phi_q. \quad (8.14)$$

Les règles de sélection sont donc modifiées à la fois pour le moment angulaire interne et externe :

$$L'_Q - L_Q = \ell - 1 \quad \text{et} \quad l_f - l_i = 1 \quad (8.15)$$

Le champ de MAO ℓ transfère donc $(\ell - 1)$ unités de moment angulaire à la dynamique externe, et une unité à la dynamique interne. De la même façon, dans le terme $H_{int}^{quad,3}$, il transfère $(\ell + 1)$ à la dynamique externe, et prélève une unité à la dynamique interne.

Ces résultats démontrent un comportement très riche entre dynamiques externes et internes d'un atome, si tant est que l'on puisse réaliser des transitions quadripolaires électriques. Le transfert de MAO vers la dynamique externe de l'atome est maintenant couramment utilisé en manipulation de micro-particules, où il permet de faire tourner la particule autour de l'axe de propagation de la lumière [He et al., 1995]. Au contraire, si le MAO est transféré à la dynamique interne de l'atome, il sera mis en rotation autour de son propre axe.

Le couplage entre moments internes et externes a été utilisé notamment par [Muthukrishnan et Stroud Jr, 2002], qui ont même pu intriquer ces deux quantités. On peut également citer le travail théorique de [Mondal et al., 2014], qui propose un schéma d'orientation de molécules froides par un faisceau de Laguerre-Gauss basé sur un transfert de MAO entre dynamique externe et interne.

Notons toutefois que ces deux travaux utilisent des atomes ou des molécules froides pour circonvenir au problème de la faible probabilité d'effectuer une transition quadripolaire électrique. En effet, si un atome est suffisamment refroidi, sa longueur de de Broglie se rapproche de la longueur d'onde optique, rendant les termes d'ordre supérieurs en a/λ plus importants. Une autre piste serait de diminuer la longueur d'onde du rayonnement. Comme on le verra dans la partie suivante, la génération d'harmonique d'ordre élevé permet de générer des champs portant du MAO à des longueurs d'onde très faibles.

Pour comprendre de manière intuitive les conclusions obtenues, considérons un faisceau de Laguerre-Gauss, dont l'expression est donnée par l'équation 4.34. Si un atome de taille a est placé à une distance $r \gg a$ du centre, la phase du faisceau est localement plate à l'échelle de l'atome. On retrouve donc le comportement d'une onde plane, où aucun MAO n'est transféré à l'atome. Si au contraire on veut que l'atome puisse "voir" la phase hélicoïdale, il faut le placer très près du centre, où le gradient de phase est le plus important. Malheureusement, c'est aussi là où l'intensité du faisceau tend vers zéro, rendant le transfert expérimental de MAO vers la dynamique interne de l'atome difficile. Une étude théorique à ce sujet a été effectuée par [Picón et al., 2010] : les auteurs considèrent un faisceau ultraviolet portant du MAO interagissant avec un atome à un électron. Leur calcul montre une modification des règles de sélection, mais en utilisant une intensité pic gigantesque, inatteignable en pratique ($6.8 \times 10^{18} \text{ W cm}^{-2}$ à 27.2 eV).

Illustrons pour finir les conclusions de cette partie en citant le travail de [Schmiegelow et al., 2015]. Pour observer des échanges de MAO supérieurs à 1, les auteurs ont utilisé un ion refroidi placé au centre du faisceau et une focalisation proche de la limite de diffraction. On vérifie facilement qu'au centre du faisceau le gradient d'un champ de Laguerre-Gauss est maximal, et c'est précisément lui qui intervient dans une transition quadripolaire. Les auteurs démontrent que ce gradient est suffisant

pour exciter un ion *in the dark* en mesurant une oscillation de Rabi (voir la figure 8.1), et s'en servent pour mesurer spatialement l'amplitude et le gradient du champ en déplaçant l'ion dans le faisceau.

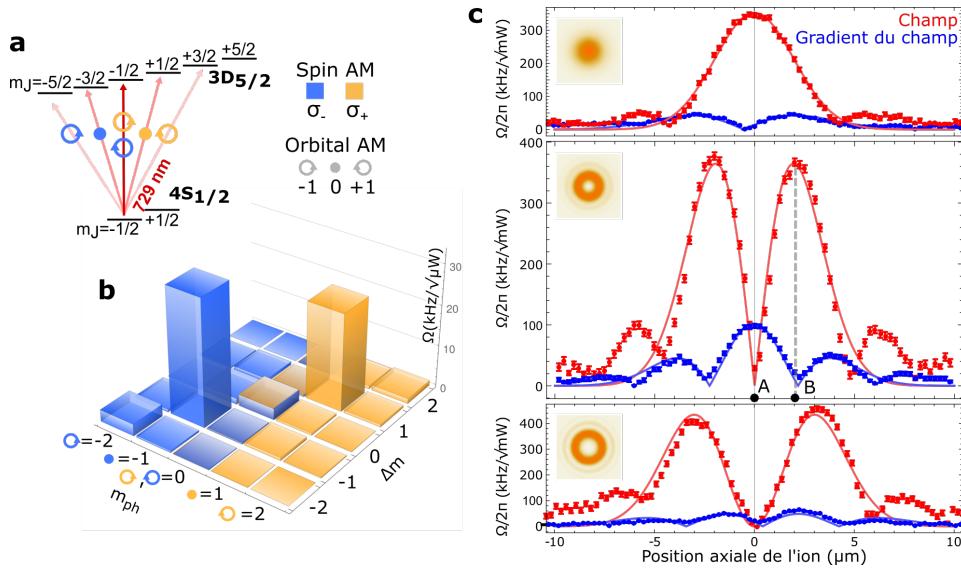


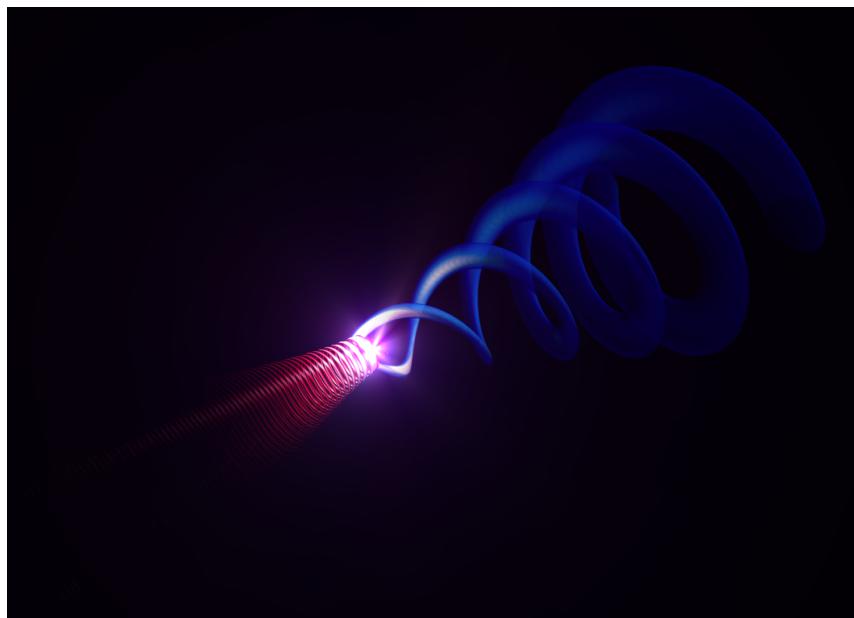
FIGURE 8.1 – Observation de transitions quadripolaires électriques. (a) Transitions possibles mettant en jeu le MAS et le MAO. (b) Amplitudes de transition mesurées en utilisant une oscillation de Rabi. (c) Amplitude de transition dipolaire (rouge) et quadripolaire (bleu) en fonction de la position transverse de l'ion. Ces amplitudes sont reliées respectivement à l'amplitude du champ et du gradient du champ. Tiré de [Schmiegelow et al., 2015].

Conclusion de la partie II

Nous avons introduit les définitions nécessaires et construit des champs électromagnétiques réalisables en pratiques dans lesquelles le moment angulaire est contrôlé. Dans la partie III, nous étudierons expérimentalement la génération de modes de Laguerre-Gauss à partir d'un laser infrarouge Gaussien, avant d'utiliser ces modes pour générer des harmoniques d'ordre élevé. Dans la partie IV, nous nous intéresserons au cas du moment angulaire de spin, c'est-à-dire de faisceaux polarisés circulairement. Nous chercherons à générer des harmoniques d'ordre élevé polarisées circulairement et à les utiliser dans l'étude de molécules chirales.

TROISIÈME PARTIE

LE MOMENT ANGULAIRE ORBITAL DANS LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ



INTRODUCTION

La GHOE est un phénomène aujourd’hui bien compris et qui a été longuement étudié en fonction de nombreux paramètres : intensité, pression, longueur d’onde, etc. Toutefois, mis à part quelques travaux numériques sur les faisceaux de Bessel [T. Auguste, 2008], la GHOE à partir de faisceaux portant du MAO n’a été que très peu étudiée.

Dans ce chapitre nous décrirons en détail le processus de GHOE à partir de faisceaux de Laguerre-Gauss, qui comme on l’a vu dans la partie 7.3 sont des modes propres de l’opérateur moment angulaire orbital dans l’approximation paraxiale. Nous commencerons par décrire le dispositif expérimental développé à cet effet, avant de présenter les résultats obtenus. Ces résultats seront ensuite interprétés et comparés à des calculs analytiques et numériques, qui montreront que le moment angulaire orbital de la lumière est conservé dans la GHOE.

Une fois le moment angulaire orbital harmonique caractérisé, nous nous intéresserons à la structure spatio-temporelle du rayonnement. Enfin, nous étudierons expérimentalement et théoriquement le rôle des trajectoires quantiques dans la GHOE à partir de faisceaux de Laguerre-Gauss. On montrera qu’elles permettent de contrôler le nombre quantique radial des modes émis, en plus du nombre quantique azimutal.

CHAPITRE 9

PROFILS SPATIAUX D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ OBTENUES À PARTIR D'UN FAISCEAU DE LAGUERRE-GAUSS

Dans ce chapitre nous détaillerons d'abord la méthode que nous avons choisie pour générer des modes de LG dans le domaine visible. Nous détaillerons ensuite le dispositif XUV retenu pour imager spatialement les harmoniques produites. Finalement, nous présenterons les spectres obtenus. Leur analyse, qui requiert un appareil théorique, sera exposée au chapitre suivant.

9.1 Génération de modes de Laguerre-Gauss dans le visible

L'expression d'un mode de Laguerre-Gauss a été donnée au chapitre précédent (équation 4.34). Ils sont décrits par deux indices, ℓ et p . Dans un premier temps, nous nous focalisons sur le premier, qui détermine le moment angulaire orbital porté par le faisceau. Il apparaît effectivement dans le terme de phase hélicoïdale $e^{i\ell\theta}$. Nous présentons ici deux techniques de génération de ces faisceaux dans le domaine visible ou proche infrarouge.

9.1.1 Techniques de génération de modes de LG

Superposition de modes de Hermite-Gauss

Les faisceaux de LG étant des modes du champ électromagnétique, on peut d'abord penser à modifier le laser lui-même pour qu'il lase directement dans le mode désiré. En introduisant des éléments absorbants dans la cavité, il est a priori possible d'interdire la génération d'un mode Gaussien. En pratique, il est assez compliqué de sélectionner un mode de LG. Il est par contre assez simple de sélectionner un des modes de *Hermite-Gauss*, qui sont les solutions de l'équation d'onde en coordonnées cartésiennes, comme on l'a montré à la partie 4.3.1. Ces modes sont souvent appelés modes TEM_{nm}, pour "Transverse Electro-Magnetic", dont le mode Gaussien TEM₀₀ n'est simplement que le mode d'index le plus bas. En insérant simplement un fil vertical (resp. horizontal) dans la cavité laser, on bloque la génération du TEM₀₀ et on obtient un mode TEM₀₁ (resp. TEM₁₀).

Les faisceaux de Hermite-Gauss constituent également une base orthonormée des modes du champ, dans laquelle on peut écrire les modes de Laguerre-Gauss. On

9.1.1 Techniques de génération de modes de LG

peut montrer [Beijersbergen et al., 1993] que les composantes du mode $\mathcal{LG}_{\ell,p}$ sont égales aux composantes d'un mode TEM_{nm} incliné à 45° avec $p = \min(m,n)$ et $\ell = m - n$, la seule différence étant l'ajout d'une phase de $\pi/2$ entre les différentes composantes successives. Par exemple pour $\ell = 1$,

$$\begin{aligned}\text{TEM}_{n,m}^{45^\circ} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{01} + \frac{1}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{10} \text{ et} \\ \mathcal{LG}_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{01} + \frac{i}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{10}.\end{aligned}$$

Pour $\ell = 2$,

$$\mathcal{LG}_{2,0} = \frac{1}{2}\text{TEM}_{02} + \frac{i}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{11} - \frac{1}{\sqrt{2}}\text{TEM}_{20}$$

et ainsi de suite. Comme dit plus haut, il est possible de générer un mode $\text{TEM}_{n,m}$ en cavité, il reste seulement à l'incliner à 45° par rapport au repère choisi. Pour contrôler la phase entre les composantes relatives, les auteurs de [Beijersbergen et al., 1993] ont montré qu'on pouvait utiliser des lentilles cylindriques. En effet, une lentille cylindrique convergente ne focalise qu'une seule des composantes cartésiennes, qui va subir un déphasage au passage du foyer dû à la phase de Gouy. On recollimate ensuite le faisceau avec une deuxième lentille cylindrique de même focale f . La phase ajoutée est ajustée en changeant la distance entre ces deux lentilles ; pour obtenir $\pi/2$ il faut choisir $\sqrt{2}f$. La Figure 9.1 illustre le principe de ce dispositif, appelé convertisseur de mode, très utilisé dans la communauté.

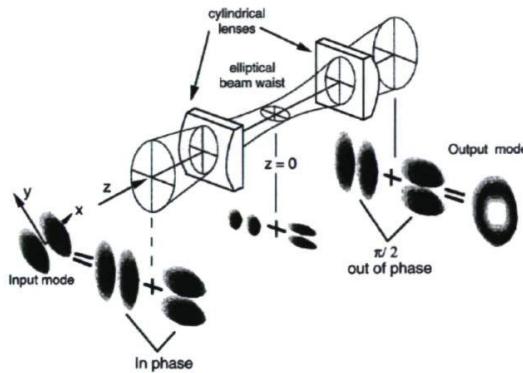


FIGURE 9.1 – Schéma de fonctionnement d'un convertisseur de mode : en partant d'un TEM_{01} incliné à 45° , on obtient un mode $\mathcal{LG}_{1,0}$. Tiré de [Padgett et Allen, 1999].

L'intérêt de ce dispositif est de créer des modes purs : on obtient exactement le faisceau de Laguerre-Gauss recherché. Il présente cependant deux inconvénients : (1) il faut disposer d'un mode $\text{TEM}_{0\ell}$ au départ, ce qui devient compliqué dès que ℓ augmente. De plus, il est peu pratique de devoir modifier la cavité laser, particulièrement dans le cas des lasers de puissances utilisés pour la HHG. (2) Le faisceau est focalisé dans une dimension entre les deux lentilles. La puissance fournie par notre laser imposerait de réaliser la conversion dans une enceinte à vide, sans quoi la focalisation dans l'air détruirait le profil spatial et temporel du faisceau. Pour ces

raisons, nous avons choisi une méthode plus flexible et plus adaptée à un laser de puissance.

Utilisation d'une lame de phase à spirale

Cette technique est probablement la façon la plus intuitive d'ajouter le terme de phase qui nous intéresse au faisceau. Pour rajouter une phase $e^{i\ell\theta}$, il suffit d'utiliser une lame de verre transparente dont l'épaisseur varie proportionnellement à θ . On forme ainsi une *lame de phase à spirale* (Spiral Phase Plate, SPP), concept proposé dans [Beijersbergen et al., 1994] et représenté sur la Figure 9.2.

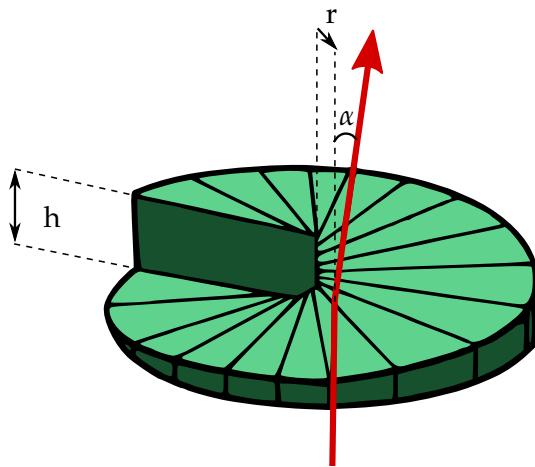


FIGURE 9.2 – Lame de phase à spirale. La flèche rouge représente le trajet d'un rayon optique. Adapté de [Yao et Padgett, 2011].

La lame présente une discontinuité pour $\theta = 0^\circ$, dont la hauteur h permet de contrôler le moment angulaire orbital transféré au faisceau pour une longueur d'onde donnée. Si cette hauteur est assez faible pour que l'on reste dans le régime paraxial, on peut considérer que la lame agit uniquement sur la phase du faisceau incident. Ainsi si on choisit

$$h = \frac{\ell\lambda}{n - 1},$$

où n est l'indice de réfraction du milieu, pour un champ d'entrée $u(r,\theta,z)$ on obtient directement après la lame $u' = u \exp(-i\ell\theta)$. Il est donc non seulement possible de passer d'un mode Gaussien à un mode Laguerre-Gaussien, mais encore de changer l'indice d'un mode déjà Laguerre-Gaussien.

La lame de phase illustre de façon intuitive la création de MAO : si on considère une onde plane arrivant perpendiculairement à la surface plane de la lame, le rayon qui sort de la lame sera dévié par réfraction à travers la surface hélicoïdale. Cette réfraction se fait dans la direction azimutale, le moment linéaire de la lumière acquiert donc une composante azimutale, synonyme de moment angulaire. Plus précisément, pour un rayon r donné, l'angle de la surface vaut $h/(2\pi r)$. Si

on applique la loi de Snell-Descartes on obtient que le rayon est dévié d'un angle $\alpha = (n - 1)\ell\lambda/(2\pi r(n - 1)) = \ell/(k_0 r)$. Le moment linéaire par photon vaut $\hbar k_0$, donc le moment angulaire par photon vaut $r \times \hbar k_0 \times \ell/(k_0 r) = \ell\hbar$.

Si le principe d'une SPP est simple, sa construction est beaucoup plus compliquée. Les tolérances sur la valeur de h et la régularité de la surface sont très strictes aux longueurs d'ondes optique, sans quoi la qualité du mode de sortie sera détériorée (si h n'est pas adapté, on peut même créer des modes d'indice non entier, cf. [Leach et al., 2004]). D'ailleurs, lors des premiers travaux sur le sujet ([Beijersbergen et al., 1994]), la température de la lame était ajustée pour accorder précisément la hauteur de la lame à la longueur d'onde. La technique a évolué et il est maintenant possible de créer des SPP de très bonne qualité [Oemrawsingh et al., 2004].

Enfin, remarquons que même pour une SPP parfaite, la conversion d'un mode à l'autre n'est jamais idéale. La SPP agit sur la phase du faisceau, mais ne modifie pas le profil d'intensité. Ainsi, à sa sortie le champ électrique a la bonne phase mais pas la distribution d'intensité d'un mode de Laguerre-Gauss (termes sur la première ligne de l'équation 4.34). La conséquence est que le champ u_{exp} créé n'est pas un mode pur du champ, mais une superposition de modes de Laguerre-Gauss de différents indices. Ainsi, son intensité sera fortement modulée au cours de la propagation selon la phase entre ces différents modes. Le cas qui nous intéresse principalement est la conversion d'un mode Gaussien vers un mode LG. Dans ce cas, cette superposition s'écrit :

$$\begin{aligned} u_{exp}(r, \theta, z) &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \langle u_{exp}(r, \theta, z) | \mathcal{LG}_{\ell, p}(r, \theta, z) \rangle | \mathcal{LG}_{\ell, p}(r, \theta, z) \rangle \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \langle TEM_{00}(r, \theta, z) \cdot e^{i\ell'\theta} | \mathcal{LG}_{\ell, p}(r, \theta, z) \rangle | \mathcal{LG}_{\ell, p}(r, \theta, z) \rangle, \end{aligned} \quad (9.1)$$

où ℓ' est l'indice azimutal correspond à la hauteur de la SPP. Les coefficients sont simplement donnés par le produit scalaire ci-dessus. On remarque qu'il a la forme suivante :

$$\langle TEM_{00}(r, \theta, z) \cdot e^{i\ell'\theta} | \mathcal{LG}_{\ell, p}(r, \theta, z) \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} \dots e^{i(\ell'-\ell)\theta} r dr d\theta,$$

l'intégrale selon θ s'annule donc dès que $\ell \neq \ell'$. Les modes de la superposition ont donc tous le même index azimutal mais des p différents. Ces coefficients peuvent être calculés numériquement, par exemple [Beijersbergen et al., 1994] obtiennent pour le cas $\ell' = 1$ les valeurs présentées dans le Tableau 9.1. On conclut donc que le faisceau est composé majoritairement du mode $\mathcal{LG}_{1,0}$. Les valeurs deviennent moins bonnes lorsqu'on augmente ℓ . Par exemple un faisceau Gaussien passant à travers une lame dessinée pour ajouter $\Delta\ell = 2$ n'est composé qu'à 50% du mode $\mathcal{LG}_{2,0}$ recherché à la sortie.

	$p = 0$	1	2	3	4	5
$\ell = 1$	78.5	9.82	3.68	1.92	1.17	0.79

TABLEAU 9.1 – Décomposition du champ obtenu en passant un mode Gaussien pur à travers une lame de phase à spirale. D'après [Beijersbergen et al., 1994].

Pour finir, mentionnons une technique permettant de relâcher un peu les contraintes de fabrication d'une SPP : il est possible de discréteriser la pente de phase, ce qui rend la lame plus facile à construire et donc plus accessible. Cette technique est détaillée dans [Sueda et al., 2004], où les auteurs calculent l'influence du nombre de points de discréterisation sur la pureté modale obtenue : La qualité du mode obte-

Nombre de points de discréterisation	∞	32	16	8	4
Efficacité $\mathcal{LG}_{0,0} \rightarrow \mathcal{LG}_{1,0}$	78.5	78.3	77.5	74.6	63.7

TABLEAU 9.2 – Efficacité de conversion d'une lame de phase à spirale $\Delta\ell = 1$ en fonction du niveau de discréterisation. D'après [Sueda et al., 2004].

nue est donc très correcte même jusqu'à 8 niveaux. Les auteurs montrent également que ces lames de phase sont adaptées à des utilisations avec des faisceaux courts et intenses, contrairement à la plupart des autres méthodes. Pour ces raisons, nous avons finalement choisi d'utiliser une lame de phase discréterisée sur 16 niveaux, et disposons de lames $\Delta\ell = 1$ et $\Delta\ell = 2$ à 800 nm, ce qui nous permet d'aller jusqu'à $\ell = 3$ en les mettant l'une après l'autre.

9.1.2 Résultats expérimentaux sur la création de modes de Laguerre-Gauss dans l'infrarouge

Le système laser a été décrit au chapitre 2.1. Notons encore une fois l'importance du filtrage spatial installé sur notre chaîne : il nous garantit un mode Gaussien très pur, ce qui favorise grandement la création de modes Laguerre-Gaussien de qualité.

Les lames de phase utilisées ont été construites par la société Silios Technologies et font 17 mm de diamètre. Elles ou elles sont insérées directement après l'iris et avant la lentille. Le faisceau étant collimaté, nous n'avons pas observé de différence notable selon le placement de la lame. Il est intéressant d'observer l'intensité du faisceau un peu après le passage dans la lame, présentée sur la figure 9.3.

On observe 16 "pétales" sur les bords du faisceau, qui correspondent à la diffraction par les 16 marches de la lame. On voit également la singularité de phase déjà formée, qui donne un zéro d'intensité au centre. Clairement, l'intensité du faisceau est encore très loin de celle d'un mode de Laguerre-Gauss : il n'y a que dans le champ

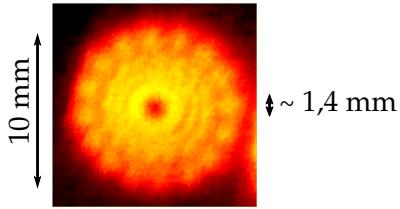


FIGURE 9.3 – Intensité transverse du faisceau gaussien après être passé dans une lame de phase à spirale $\Delta\ell = 1$. Le faisceau est d'abord diaphragmé par un iris de diamètre 10 mm, la distance d'observation après la lame est de 1 m.

lointain que le faisceau prendra la forme désirée. Dans notre cas, cela se passe au foyer de la lentille de génération. Nous imageons ce foyer à l'aide d'une caméra CCD Imagine Source équipée d'un objectif x5 et d'un tube de 160 mm. La figure 9.4 présente les résultats obtenus.

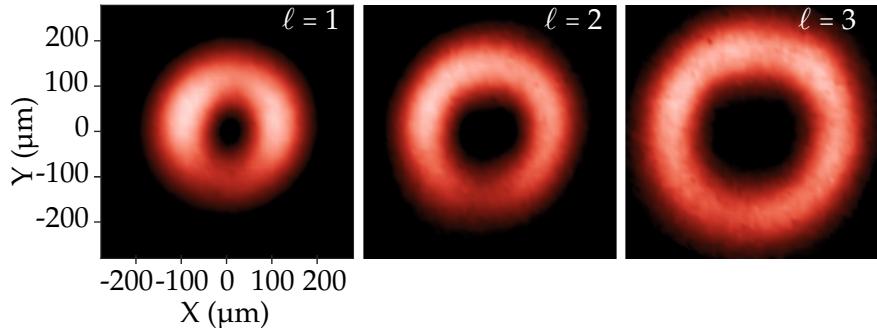


FIGURE 9.4 – Intensité laser au foyer d'une lentille de 1m, après passage à travers (1) une lame de phase $\Delta\ell = 1$, (2) une lame de phase $\Delta\ell = 2$, et (3) les deux lames placées successivement.

On mesure le diamètre de l'anneau, défini comme la distance entre les deux maxima d'intensité le long d'une ligne radiale, et on obtient 200, 280 et 400 μm pour $\ell = 1, 2, 3$. Ceci est cohérent avec la dépendance en $\sqrt{\ell}$ attendue (voir équation 4.41). Pour mesurer le MAO porté par le faisceau, il existe de nombreuses techniques développées dans le domaine visible et infrarouges dont le but est toujours de révéler le terme de phase $e^{i\ell\theta}$. Pour cela, il est naturel d'essayer d'observer des interférences, soit avec un autre faisceau - l'interférence avec un gaussien donne une "fourche" d'ordre ℓ [Bazhenov, 1990] - ou bien du faisceau avec lui même, c'est-à-dire sa diffraction. De nombreux objets diffractifs ont été utilisés, par exemple une fente [Ghai et al., 2009] ou des fentes de Young [Sztul et Alfano, 2006], avec lesquelles le signe et la parité de ℓ se retrouvent dans le décalage des franges, ou bien des objets plus compliqués tels que des grilles de pupilles [Berkhout et Beijersbergen, 2008] qui donnent directement la valeur de ℓ . On peut également mentionner les ouvertures bloquant une partie angulaire du faisceau, ce qui se répercute sur le contenu mo-

dal du faisceau à travers la relation d'incertitude angle-moment angulaire orbital¹. Certaines méthodes sont généralisables au cas d'un photon unique et ont permis de mesurer de l'intrication entre différents états de moment orbital angulaire [Mair et al., 2001] ainsi qu'un équivalent angulaire au paradoxe EPR [Leach et al., 2010].

Nous avons choisi d'utiliser une ouverture en triangle, qui donne une figure de diffraction assez surprenante : on obtient une grille de points diffractés en forme de triangle, dont l'orientation donne le signe de ℓ alors que le nombre de points donne $|\ell|$: sur l'arête extérieure au triangle, on a $|\ell| + 1$ points [Hickmann et al., 2010]. Après être passé dans la SPP, le faisceau est diffracté par une ouverture triangulaire dont la taille est ajustable à l'aide d'un système motorisé conçu par M. Bougeard. On choisit l'ouverture de l'ordre du waist du faisceau, ce qui permet d'observer la figure de diffraction en imageant le foyer d'une lentille de focale $f=1\text{m}$. La figure 9.5 illustre le principe et les résultats de cette expérience.

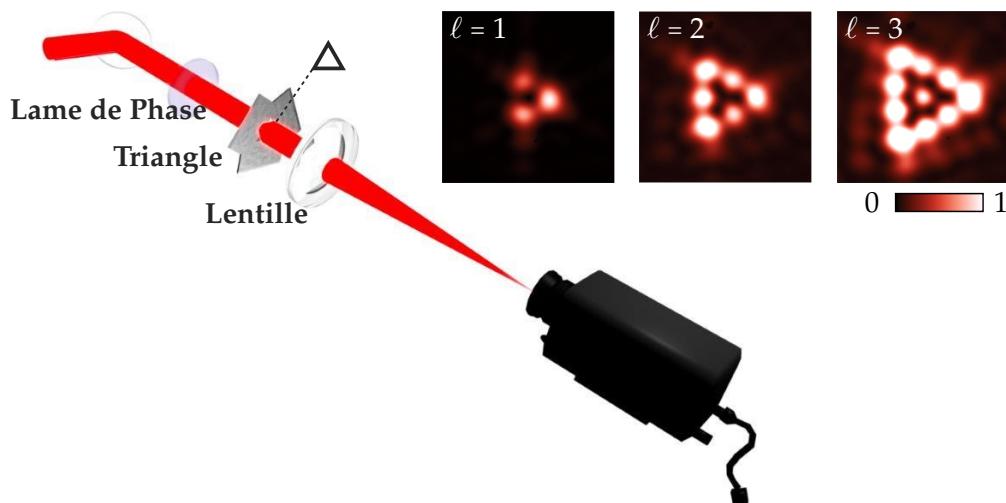


FIGURE 9.5 – Mesure directe du moment angulaire orbital porté par le faisceau infrarouge à l'aide d'une ouverture triangulaire.

Nous avons pu vérifier la validité de cette méthode pour des moments angulaires plus élevés. Pour les obtenir, le champ infrarouge E_{800} est doublé à l'aide d'un cristal de BBO (β -borate de baryum). On obtient un champ à 400 nm, dont l'amplitude est donné par la loi habituelle de l'optique non-linéaire perturbative $E_{400} \propto E_{800}^2 \propto e^{2i\ell_{IR}\theta}$. Le MAO du faisceau est ainsi doublé, comme vérifié expérimentalement par [Dholakia et al., 1996]. Les résultats obtenus après diffraction par la fente triangulaire sont présentés sur la figure 9.6.

1. Le moment angulaire orbital et l'angle sont en effet reliés par une relation de Cauchy-Schwarz : $\Delta\theta \times \hbar\Delta\ell \geq \hbar/2$ [Franke-Arnold et al., 2004]. On notera que cette relation n'est strictement valide que pour de faibles angles, la variable θ étant restreinte à $[-\pi, \pi]$. On trouvera une discussion du cas général dans [Götte et Barnett, 2012]. En physique quantique, cette relation d'incertitude amène naturellement un paradoxe Einstein-Podolsky-Rosen, observé dans [Leach et al., 2010].

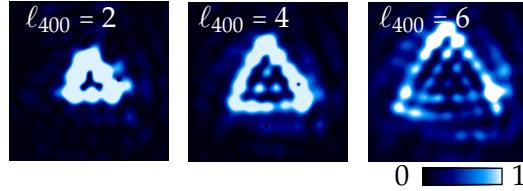


FIGURE 9.6 – Mesure directe du moment angulaire orbital porté par le champ obtenu après doublage du faisceau infrarouge dans un cristal de BBO.

Ceci constitue donc une preuve directe que le faisceau est composé très majoritairement du mode $\mathcal{LG}_{\ell,0}$. Bien sûr, on ne s'attend quand même pas à ce que les modes obtenus soient purs, du fait de la lame de phase mais également à cause de l'iris qui limite la dimension transverse du faisceau. On peut évaluer numériquement l'effet de tous ces éléments : on effectue un calcul de propagation de la même façon qu'expliqué en page 25, cette fois en rajoutant l'effet de la lame de phase discrète. Une fois le foyer obtenu, on calcule sa décomposition dans la base des modes de Laguerre-Gauss en évaluant numériquement les coefficients du type 9.1. Comme noté page 48, les modes de Laguerre-Gauss ne constituent une base que pour une valeur de $w(z)$ donnée. Il faut donc choisir cette valeur avant d'effectuer la décomposition. On fait l'hypothèse que le mode obtenu est assez proche d'un mode pur $(\ell,0)$ pour que son rayon soit donné par l'équation 4.41, ce qui nous permet de fixer $w(z)$. La figure 9.7 montre l'intensité au foyer et les coefficients de la décomposition ainsi obtenus. On voit que le foyer est composé du mode $\mathcal{LG}_{\ell,0}$ à 72, 48 et 42% pour $\ell = 1,2,3$ respectivement. On observe également l'apparition d'un deuxième anneau pour $\ell = 2$ et 3, dû au vignetage du faisceau par l'iris et cohérent avec la présence de davantage de modes p .

Nous concluons donc que même si le contenu modal devient moins pur à mesure que ℓ augmente, le mode dominant reste celui qui nous intéresse. La GHOE étant un processus très non-linéaire, c'est lui qui contribuera majoritairement.

9.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé d'un faisceau de Laguerre-Gauss

9.2.1 Dispositif expérimental

Une fois qu'on dispose d'un faisceau infrarouge de MAO défini, l'expérience ne diffère en principe pas du cas Gaussien présenté dans la partie 2. En pratique, un problème important subsiste : celui de l'intensité crête. Nous avons vu que pour générer des harmoniques d'ordre élevé, l'intensité au foyer doit être de l'ordre de

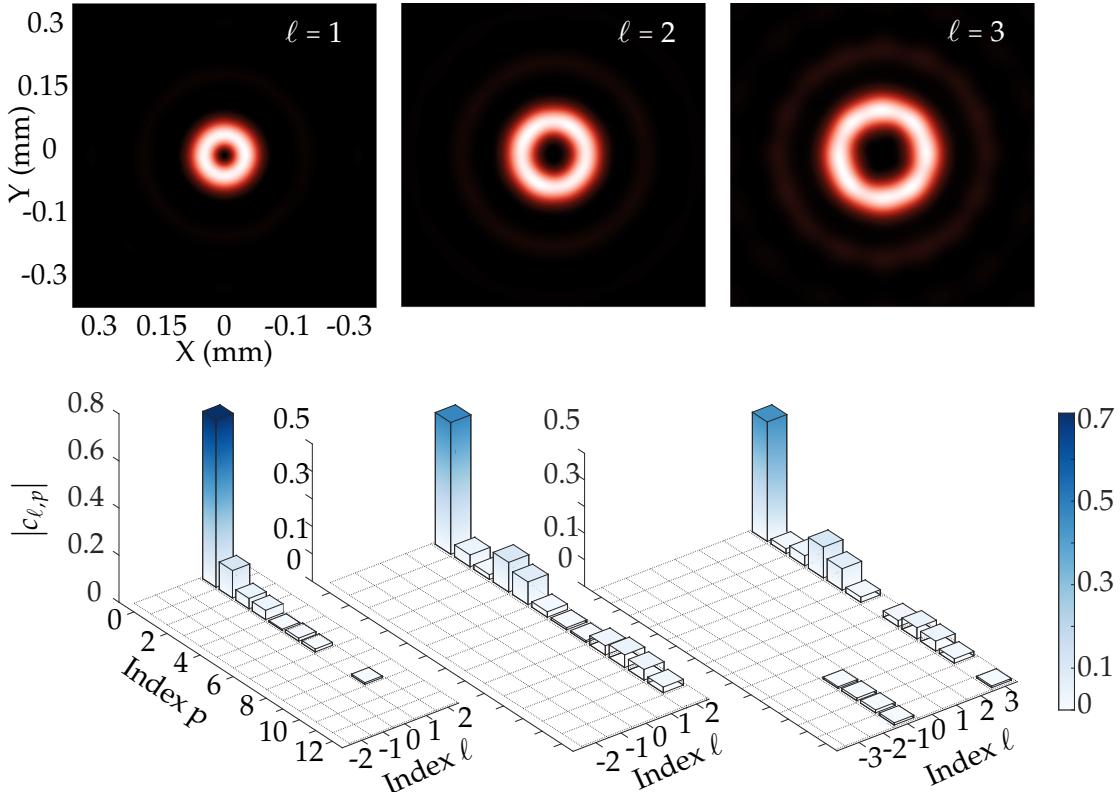


FIGURE 9.7 – Intensité laser au foyer d'une lentille de 1m, après passage à travers (1) une lame de phase $\Delta\ell = 1$, (2) une lame de phase $\Delta\ell = 2$, et (3) les deux lames placées successivement.

$1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Pour un mode de Laguerre-Gauss d'index $(\ell, 0)$, l'intensité maximale est obtenue en r_{\max} (équation 4.41) :

$$\begin{aligned} I_\ell(r_{\max}, z=0) &= \frac{C_{\ell,0}^2}{w_0^2} \left(\frac{r_{\max}\sqrt{2}}{w_0} \right)^{2|\ell|} e^{-\frac{2r_{\max}^2}{w_0^2}} \\ &= \frac{2}{\pi(1+\delta_{0\ell}) |\ell|! w_0^2} \ell^{|\ell|} e^{-\ell}, \end{aligned}$$

où on a noté δ le symbole de Kronecker. La formule de Stirling donne $|\ell|! \approx \sqrt{2\pi|\ell|} |\ell|^{|\ell|} e^{-|\ell|}$. Elle est valable respectivement à 8%, 4% et 2.6% près pour $\ell = 1, 2, 3$. On peut donc approximer :

$$I_\ell(r_{\max}, z=0) \approx \frac{2}{\pi w_0^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi|\ell|}} \text{ pour } \ell \neq 0.$$

L'intensité pic évolue donc en $1/\sqrt{|\ell|}$, la génération est donc de plus en plus compliquée à mesure que le MAO de l'infrarouge ℓ_1 augmente. Si on évalue l'expression exacte ci-dessus, on obtient les valeurs présentées dans le tableau 9.3.

Nous avons la chance de disposer d'un laser assez énergétique (jusqu'à 35 mJ disponibles), qui comme on le verra est suffisant pour générer en utilisant jusqu'à $\ell_1 = 3$. Il est également probable que l'accord de phase s'effectue différemment avec un

9.2.1 Dispositif expérimental

ℓ_1	0	1	2	3
I_{\max}	1	0.7358	0.5413	0.4481

TABLEAU 9.3 – Intensité pic d'un mode de Laguerre-Gauss en fonction de ℓ . Les intensités sont normalisées à celle du mode $\ell_1 = 0$.

faisceau de LG, mais ces effets sont minimisés dans notre dispositif par l'utilisation d'un jet de gaz pulsé fournissant un milieu très fin.

La seconde contrainte expérimentale est due au système d'imagerie. Comme démontré plus haut, le faisceau infrarouge est constitué d'un mode de Laguerre-Gauss principal. Le principe de conservation du moment angulaire nous amène à penser que les harmoniques générées doivent également porter du MAO, et prendront donc probablement la forme de modes de Laguerre-Gauss. Nous avons vu dans la partie 9.1.1 que les modes de Laguerre-Gauss peuvent être vus comme la superposition de plusieurs modes d'Hermite-Gauss et que le déphasage entre ces modes était crucial. En particulier, le convertisseur de mode présenté sur la figure 9.1 repose sur l'utilisation de lentilles cylindriques pour contrôler la phase d'un seul des modes de Hermite-Gauss. On comprend donc que n'importe quel élément optique focalisant différemment les deux composantes cartésiennes du champ va modifier la phase relatives des modes HG et détruire le mode de Laguerre-Gauss. Dans notre dispositif présenté sur la figure 2.4, on trouve trois éléments problématiques :

- Les optiques de focalisation peuvent être astigmatiques. En particulier, la lentille de focalisation et le miroir torique doivent être alignés parfaitement, sans quoi notre mode en sera perturbé.
- Le réseau de diffraction du spectromètre est un réseau cylindrique, il va donc systématiquement détruire le profil du faisceau au passage de son foyer.
- Les contraintes et la qualité optique des miroirs.

L'effet du réseau de diffraction cylindrique peut être calculé. Par exemple, [Vainty et al., 2013] proposent d'utiliser l'astigmatisme introduit par une lentille inclinée pour mesurer le MAO porté par un faisceau. Nous adaptons ici leur formalisme au cas de notre réseau de diffraction. Considérons par simplicité un faisceau collimaté incident sur le réseau de diffraction. Pour décrire sa propagation, on peut utiliser les matrices de transfert. Le formalisme ABCD habituel utilise des matrices 2x2 pour décrire la propagation dans par exemple le plan (x, z). On étudie ici les deux composantes du champ E_x et E_y , on utilisera donc une généralisation de ce formalisme, où les matrices de transfert sont de taille 4x4 [Siegman, 1986]. La matrice totale du

système est

$$M_{\text{tot}} = M_{z_1} \cdot M_{\text{réseau}} \cdot M_{z_0}$$

z_0 est la distance de propagation en amont du réseau, z_1 la distance en aval, M_z et $M_{\text{réseau}}$ décrivent respectivement la propagation sur une distance z et la focalisation par le miroir :

$$M_z = \begin{pmatrix} I & zI \\ 0 & I \end{pmatrix} \text{ avec } I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{\text{réseau}} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ -C/f & I \end{pmatrix} \text{ avec } C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

f est la longueur focale effective du réseau dans la direction horizontale. En fonctionnement nominal, le réseau focalise horizontalement les harmoniques dans un plan appelé "spectral" situé 235 mm en aval [Kita et al., 1983]. On considère ici un faisceau collimaté par simplicité, on prendra donc $f = 235$ mm. À partir de M_{tot} , l'équation (8) de [Vaitly et al., 2013] donne l'expression analytique du champ à une distance z_1 du réseau :

$$E(x,y) = A(i/2)^{|\ell|+1} \exp[-(\beta_1 x^2 + \beta_2 y^2)] \times \gamma^{|\ell|} HG_\ell[(\alpha_1 x + i\epsilon\alpha_2 y)/\gamma], \quad (9.2)$$

où ℓ est le MAO de l'harmonique considérée, $A, \beta_1, \beta_2, \alpha_1, \alpha_2, \gamma$ sont des constantes déterminées par les paramètres du problème (focale, distances, etc.), et $\epsilon = \pm 1$ est le signe de ℓ .

L'expression 9.2 contient un polynôme de Hermite d'ordre ℓ , signe que le réseau agit comme un convertisseur de mode. Pour évaluer cette expression, choisissons par exemple l'harmonique 11 et supposons qu'elle porte un moment angulaire orbital bien défini. Considérons qu'elle soit collimatée et que son waist soit égal à 10 mm. La figure 9.8 représente l'intensité obtenue pour z_1 variant autour de 235 mm, en supposant $\ell_{11} = 3$ ou 11.

Nous voyons d'abord qu'à l'écart du foyer, l'anneau est simplement focalisé dans la dimension spectrale (noter les échelles différentes en x et y). Au foyer le faisceau prend la forme d'un mode de Hermite-Gauss d'index ℓ_{11} tourné à 45° par rapport à l'axe du réseau. On ne peut donc pas imager le spectre harmonique en ce point comme dans le cas Gaussien. Cependant, si on s'écarte trop du plan spectral du réseau, les harmoniques ne sont plus séparées spatialement. De plus, leur intensité est moindre, ce qui rend la mesure plus difficile. Le compromis finalement choisi est de placer le détecteur 8 cm en amont du plan focal, ce qui donne des harmoniques séparées et un effet cylindrique peu visible (voir la section suivante).

La dernière contrainte expérimentale est celle de la divergence du faisceau, qui évolue comme $\sqrt{\ell}$. Nous choisissons de réduire cette divergence en utilisant une lentille

9.2.2 Résultats

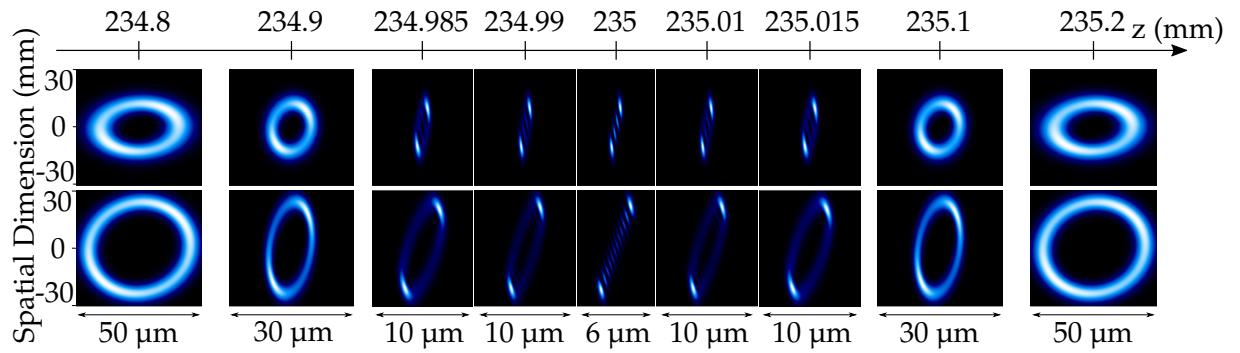


FIGURE 9.8 – Intensité de l'harmonique 11 au voisinage du foyer du réseau de diffraction cylindrique, en supposant $\ell_{11} = 3$ (ligne du haut) et $\ell_{11} = 11$ (ligne du bas). La position longitudinale z est indiquée au dessus des images. La dimension verticale est celle non focalisée par le réseau, et est donc plusieurs ordres de grandeurs plus large que la dimension horizontale. Notons également que l'échelle horizontale change d'une image à l'autre, de sorte à garder une image résolue.

de focale $f = 2$ m pour le laser de génération, de sorte à ce que même si ℓ devient grand, les harmoniques ne soient pas tronquées par les optiques du dispositif. Le prix à payer étant bien sûr une intensité disponible au foyer plus faible.

9.2.2 Résultats

Nous présentons sur la figure 9.9 les spectres obtenus après les modifications expliquées ci-dessus effectuées, en utilisant $\ell_1 = 1, 2, 3$.

Nous observons donc une série d'harmoniques constituées d'un anneau. La première observation est que l'énergie de coupure diminue avec le MAO du laser de génération ℓ_1 , ce qui s'explique par la diminution de l'intensité pic (voir section 9.2.1). On rappelle que l'énergie de coupure est donnée par $I_c = I_p + 3.17U_p$. I_c pour $\ell_1 = 1$ vaut environ $27 * 1.55 = 41.85$ eV. Si on utilise cette valeur et les rapports d'intensité pic données par le tableau 9.3, on obtient $I_c = 34.91$ eV et $I_c = 31.59$ eV pour $\ell_1 = 2$ et 3. Ces valeurs sont comparables à celles de la figure 9.9, malgré la difficulté d'estimer précisément une énergie de coupure à partir d'un spectre d'harmoniques.

Intéressons nous ensuite à la forme des harmoniques. Les anneaux sont elliptiques, effet du réseau de diffraction qui commence à focaliser dans la dimension horizontale. Une autre conséquence de la focalisation est que ne nous retrouvons pas strictement un zéro au centre des anneaux. On n'observe pas de sur-intensités selon la diagonale, signe que l'effet aberrant du réseau décrit plus haut est bien minimisé et que les optiques de transport sont correctement alignées. On observe que le profil des anneaux se dégrade à mesure que ℓ_1 augmente. La cause principale de cet effet est la conversion du mode TEM_{00} en mode $\mathcal{LG}_{\ell_1,0}$, qui comme vu plus haut

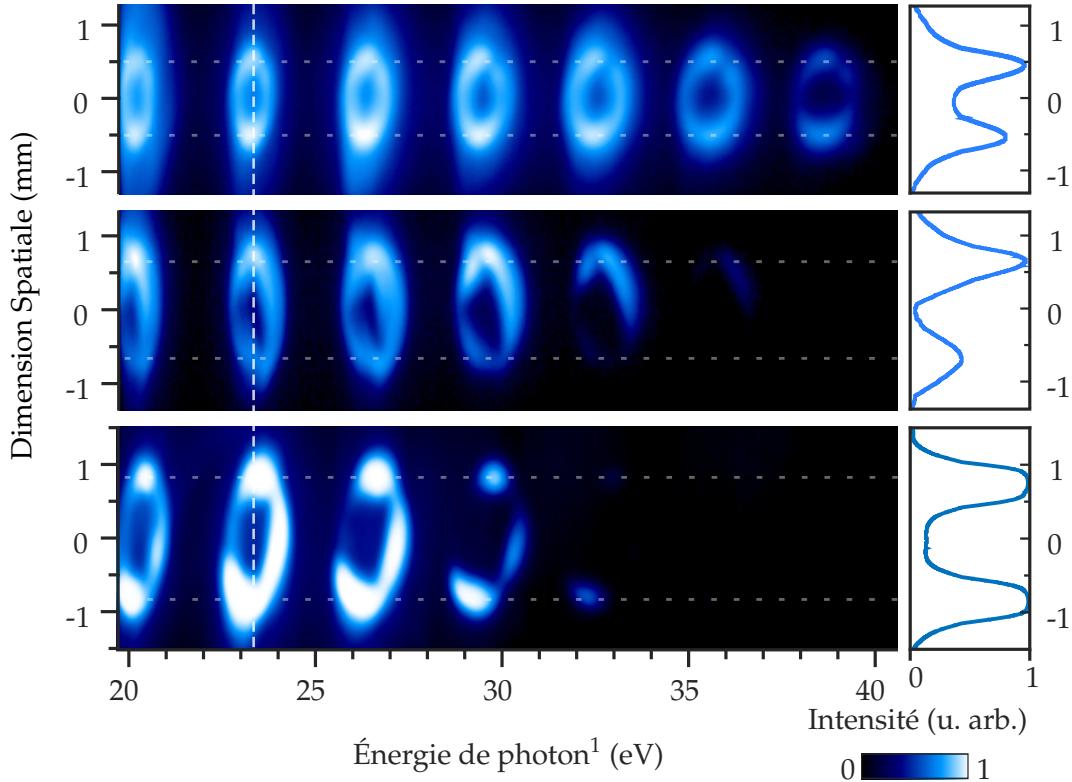


FIGURE 9.9 – Intensité normalisée des harmoniques 13 à 25 générées dans l'argon et observées en champ lointain, en utilisant $\ell_1 = 1$ (ligne du haut), $\ell_1 = 2$ (ligne du milieu) et $\ell_1 = 3$ (ligne du bas). Le détecteur (MCP) est placé 8 cm avant le plan spectral du réseau de diffraction, comme expliqué plus haut¹. Sur la droite, coupe de l'intensité le long de la ligne pointillée verticale blanche. Les lignes pointillées horizontales blanches représentent la position moyenne des maxima des anneaux.

devient mauvaise pour des ℓ_1 élevés (voir la figure 9.7). Il est également possible que l'intensité plus faible au foyer des modes d'indices élevés nous force à utiliser un faisceau de diamètre avant focalisation plus grand et donc plus aberré.

Finalement, on remarque que l'émission harmonique n'est constituée que d'un seul anneau. Comme nous le verrons par la suite, cela signifie que seule la trajectoire quantique courte a un accord de phase favorable dans nos conditions expérimentales. On montrera également que dans ces conditions, le champ de chaque harmonic est constitué principalement d'un unique mode de Laguerre-Gauss. Enfin, remarquons que la divergence des harmoniques (dimension verticale) semble constante avec l'ordre harmonique, et ce pour chaque valeur de ℓ_1 . On mesure le diamètre moyen des anneaux, qui vaut 1.01 ± 0.02 mm, 1.33 ± 0.04 mm et 1.61 ± 0.01 mm.

1. Comme expliqué ci-dessus, ce "déréglage" du spectromètre implique que la dimension horizontale ne soit pas purement spectrale, le détecteur n'étant pas au foyer du spectromètre. Par commodité nous continuons cependant à appeler cet axe "énergie".

Nous avons également pu effectuer cette expérience dans le Néon, le spectre obtenu avec $\ell_1 = 1$ est présenté sur la figure 9.10. Grâce à son potentiel d'ionisation plus élevé que l'argon, on observe un spectre allant jusqu'à l'harmonique 41. Cependant, la génération est beaucoup moins efficace et nous n'avons pas réussi à atteindre l'intensité nécessaire lorsque le laser de génération portait $\ell_1 = 2, 3$. Toutes les observations faites dans l'argon sont valables : on observe bien des anneaux simples de diamètres constants égaux à 1.00 ± 0.05 mm en moyenne.

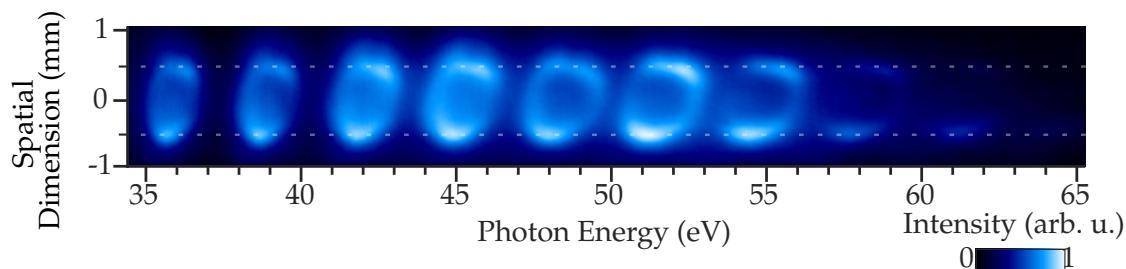


FIGURE 9.10 – Intensité normalisée des harmoniques 23 à 41 générées dans le néon et observées en champ lointain, en utilisant $\ell_1 = 1$.

Les propriétés observées sont donc robustes : elles sont vérifiées pour plusieurs valeurs du MAO de l'infrarouge et dans des gaz différents. Nous allons voir dans la partie suivante qu'elles sont suffisantes pour démontrer la conservation du moment angulaire dans le processus de génération d'harmoniques.

ANALYSE DES RÉSULTATS

10.1 Limites des méthodes interférométriques de caractérisation du MAO dans l’XUV

Comme vu dans le chapitre II, le moment angulaire est une quantité conservée pour le système champ+particule. Dans l’interaction laser-matière que nous étudions, le MAO porté par le faisceau infrarouge doit être transféré soit à la matière, soit au faisceau harmonique généré. Il est donc crucial de parvenir à mesurer le MAO porté par chaque ordre harmonique du spectre. Deux équipes se sont déjà intéressées à ce problème :

- [Zürch et al., 2012] ont été les premiers à utiliser des faisceaux de LG dans la GHOE. Ils ont pu étudier l’harmonique 11, et ont mesuré son MAO en la faisant diffracter sur un fil de tungsten de $5\text{ }\mu\text{m}$. Le résultat de cette expérience est $\ell_{11} = 1$.
- [Gariepy et al., 2014] ont quant à eux choisi de créer deux sources d’harmoniques côté à côté, l’une Gaussienne, et l’autre Laguerre-Gaussienne. Ces deux sources génèrent chacune un spectre et, dans les bonnes conditions, interfèrent spatialement. Des franges sont observées pour chaque harmonique, dans lesquelles on voit une discontinuité dont l’ordre donne la différence de MAO entre les harmoniques générées par les deux sources. La source Gaussienne sert de référence, ce qui leur a permis de mesurer $\ell_{11} = 11$, $\ell_{13} = 13$, et $\ell_{15} = 15$.

Les deux expériences sont clairement contradictoires. Elles ont toutes deux été effectuées dans des conditions de focalisation usuelles, où l’approximation paraxiale est valable. On s’attend donc à ce que les termes non-dipolaires soient totalement négligeables (voir section 8), et que le processus de GHOE ne soit pas modifié à l’échelle microscopique. On aura alors la phase usuelle des harmoniques en fonction de celle de l’infrarouge : $\phi_q(r,\theta) = q \times \phi_1(r,\theta) = q\ell_1\theta$. Des simulations numériques plus précises [Hernández-García et al., 2013] montrent également qu’en restant dans le cadre de la SFA, on obtient bien $\ell_q = q \times \ell_1$, ce qui est le résultat de Gariepy *et al.* Cette loi de transfert reflète la conservation du MAO : il faut q photons infrarouges pour générer un photon de l’harmonique q , qui doit donc porter

$q \times \ell_1$ unités de MAO. Toutefois, le résultat de Zürch *et al.* a été obtenu dans des conditions de génération assez inhabituelles, avec un milieu long et une intensité élevée. Les auteurs expliquent l'écart aux prédictions théoriques en disant qu'initialement, les harmoniques portent bien un MAO de $q \times \ell_1$ mais qu'il est détruit par des effets de propagation, qui amènent à $\ell_q = 1$.

Si les conditions de génération sont si importantes dans la GHOE à partir de faisceaux de Laguerre-Gauss, il faut disposer de méthodes de caractérisation robustes. Les techniques utilisées dans ces deux travaux reposent sur l'imagerie de franges d'interférences. Bien que directes et élégantes, ces méthodes ont un inconvénient majeur : elles deviennent impossible à utiliser quand la longueur d'onde diminue. Par exemple, pour $q = 15$ les franges d'interférences de [Gariepy *et al.*, 2014] deviennent déjà difficiles à analyser. De même, nous avons essayé de reproduire la technique de caractérisation par une fente triangulaire (présentée en partie 9.1.2), cette fois dans l'XUV. Faute de résolution spatiale et d'intensité suffisante, nous n'avons pas été capables de résoudre les figures de diffraction.

À un âge de la physique attoseconde où la tendance est de diminuer toujours plus la longueur d'onde (jusqu'à l'ångström, [Popmintchev *et al.*, 2012]), il est souhaitable de caractériser le MAO de la lumière sans méthode de diffraction. Nous allons démontrer que c'est possible en étudiant une autre signature de la valeur du MAO : le profil radial annulaire dû à la singularité de phase.

10.2 La conservation du moment angulaire orbital : simulations numériques et calculs analytiques

Dans la section 9.2.2, on a observé que les harmoniques étaient composées d'un unique anneau et avaient le même diamètre en champ lointain. Dans cette partie nous allons démontrer que ces résultats expérimentaux sont seulement compatibles avec les points suivants :

- (i) Chaque harmonique peut être constituée de plusieurs modes de Laguerre-Gauss (ℓ_q, p_q) , mais pour une harmonique q , ils ont tous la même valeur de ℓ_q .
- (ii) Parmi ces modes, celui d'index radial nul $\mathcal{LG}_{(\ell_q, 0)}$ est très majoritaire.
- (iii) L'index azimutal de chaque harmonique vérifie $\ell_q = q \times \ell_1$.

10.2.1 Simulations numériques de la propagation de modes de Laguerre-Gauss

Reformulation de l'intégrale de Huygens-Fresnel pour le calcul

Pour démontrer ces résultats nous calculerons le profil en champ lointain des harmoniques pour de nombreuses valeurs de (ℓ_q, p_q) . La propagation d'un champ au foyer vers le champ lointain, où l'on observe le spectre harmonique, est décrite par l'intégrale de Huygens-Fresnel [Born et Wolf, 1999], applicable dans l'approximation paraxiale pour tout z le long de l'axe optique :

$$E_{z,\lambda_q}(x,y) = \frac{e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z}(x^2+y^2)}}{i\lambda_q z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_0(x_0, y_0) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z}(x_0^2+y_0^2)} e^{\frac{i2\pi(xx_0+yy_0)}{z\lambda_q}} dx_0 dy_0,$$

avec (x_0, y_0) et (x, y) les coordonnées Cartésiennes respectivement au foyer et à la position z , λ_q la longueur d'onde de l'harmonique considérée, et E_0 le champ électrique harmonique au foyer.

Dans le cas de lumière portant un moment angulaire orbital, cette intégrale peut être réécrite avantageusement en prenant en compte la symétrie du problème. Commençons par passer en coordonnées cylindriques (r, θ) pour le foyer et (R, ϕ) pour le champ lointain :

$$E_{z,\lambda_q}(R, \phi) = \frac{e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} R^2}}{i\lambda_q z} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} E_0(r, \theta) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2} e^{\frac{i2\pi Rr \cos(\theta-\phi)}{z\lambda_q}} r dr d\theta$$

Un champ portant un MAO défini s'écrit : $E_0(r, \theta) = U_0(r) e^{i\ell_q \theta}$. Ceci est valable pour un mode (ℓ_q, p) quelconque et même pour une superposition de modes $\sum_{i=1...N} (\ell_q, p_i)$. On obtient :

$$E_{z,\lambda_q}(R, \phi) = \frac{e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} R^2}}{i\lambda_q z} \int_0^{\infty} U_0(r) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2} \int_0^{2\pi} e^{i\ell_q \theta} e^{\frac{i2\pi Rr \cos(\theta-\phi)}{z\lambda_q}} r dr d\theta$$

Le changement de variable $\theta' = \theta - \phi$ donne

$$E_{z,\lambda_q}(R, \phi) = \frac{e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} R^2}}{i\lambda_q z} e^{i\ell_q \phi} \int_0^{\infty} U_0(r) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2} \int_0^{2\pi} e^{i\ell_q \theta'} e^{\frac{i2\pi Rr \cos(\theta')}{z\lambda_q}} r dr d\theta'$$

On utilise ensuite l'identité suivante [Wolf, 1979] :

$$\forall (n, x), J_n(x) = \frac{1}{2\pi i^n} \int_0^{2\pi} e^{ix \cos \alpha} e^{in\alpha} d\alpha,$$

où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n de première espèce (voir la figure 7.1). Cette fonction est bien définie pour tout nombre complexe x si n est entier. En prenant $n = \ell_q$ et $x = \frac{2\pi Rr}{z\lambda_q}$, n est bien entier et on obtient

$$E_{z,\lambda_q}(R,\phi) = 2\pi i^{\ell_q} \frac{e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} R^2}}{i\lambda_q z} e^{i\ell_q \phi} \int_0^\infty U_0(r) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2} J_{\ell_q}\left(\frac{2\pi Rr}{z\lambda_q}\right) r dr$$

On mesure finalement l'intensité :

$$I_{z,\lambda_q}(R,\phi) = \left| \frac{2\pi}{\lambda_q z} \int_0^\infty U_0(r) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2} J_{\ell_q}\left(\frac{2\pi Rr}{z\lambda_q}\right) r dr \right|^2 \quad (10.1)$$

Cette expression prend la forme d'une *transformée de Hankel*. La transformée de Hankel d'ordre ν d'une fonction $f(r)$ est définie par :

$$F_\nu(k) = \int_0^\infty f(r) J_\nu(kr) r dr$$

En prenant $f(r) = U_0(r) e^{i\frac{\pi}{\lambda_q z} r^2}$, l'équation 10.1 se réécrit :

$$I_{z,\lambda_q}(R,\phi) = \left| \frac{2\pi}{\lambda_q z} F_{\ell_q}\left(\frac{2\pi R}{z\lambda_q}\right) \right|^2 \quad (10.2)$$

La transformée de Hankel exprime une fonction $f(r)$ comme une somme infinie de fonctions de Bessel de première espèce. La transformée d'ordre 0 n'est autre qu'une transformée de Fourier à deux dimensions en coordonnées cylindriques. Elle est intéressante dans notre cas car elle réduit le calcul à une seule dimension. Numériquement, cette transformée doit être évaluée de manière discrète pour tout $z = z_0, \dots, z_f$. [Guizar-Sicairos et Gutiérrez-Vega \[2004\]](#) proposent un algorithme qui approxime ce calcul de manière très efficace. D'abord, une matrice de transformation est calculée à partir des zéros des fonctions de Bessel. Ces zéros peuvent être calculés une fois pour toutes et stockés. À partir de cette matrice, la transformée de Hankel est réduite à une simple multiplication matrice-vecteur, opération très rapide qu'on effectue pour tout $z = z_0, \dots, z_f$.

Résultats des simulations numériques

Le premier point à démontrer (voir page 96) est que les modes qui constituent l'harmonique q sont tous d'indice ℓ_q . L'algorithme décrit ci-dessus a été implémenté et nous permet de vérifier ce point. On considère l'harmonique 11, de longueur d'onde $\lambda_{11} = 72$ nm. Par simplicité on suppose que les modes qui la constituent vérifient tous $p = 0$. On a donc :

$$E_q = \sum_{i=1\dots N} a_q^i \mathcal{LG}(\ell_q^i, 0), \quad (10.3)$$

où a_q^i est le poids du mode d'indice ℓ_q^i . L'expression 10.2 permet de calculer la propagation de chacun des modes $\mathcal{LG}(\ell_q^i, 0)$, qu'on pourra ensuite sommer pour obtenir le profil de l'harmonique.

Au foyer, le diamètre de l'anneau de l'harmonique 11 est le même que celui de l'infrarouge, que l'on choisit égal à $150 \mu\text{m}$. Le faisceau diverge ensuite jusqu'au réseau de diffraction, puis continue à diverger dans la direction verticale jusqu'au détecteur. On prendra une distance d'observation de $z_f = 500 \text{ mm}$. La figure 10.1 donne le résultat de la propagation numérique de l'harmonique 11 dans ces conditions, si on suppose $\ell_{11} = 11$. Comme attendu, l'harmonique garde un profil annulaire le long

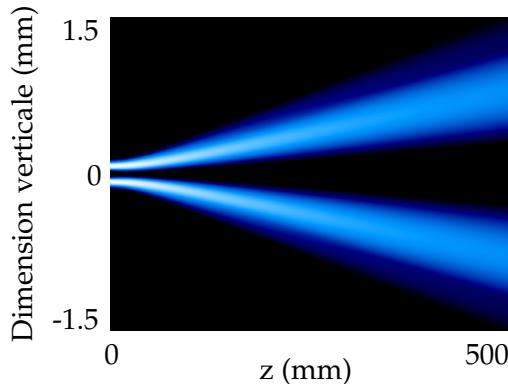


FIGURE 10.1 – Intensité normalisée de l'harmonique 11 avec $\ell_{11} = 11$ en fonction de z . La dimension verticale est la dimension spatiale, imagée sur le détecteur.

de sa propagation. Son diamètre dans le plan d'observation vaut 1.6 mm . Le calcul peut être répété en supposant différentes valeurs de ℓ_{11} . La figure 10.2 présente le profil obtenu en $z = z_f$ pour $\ell_{11} = 8 \dots 25$.

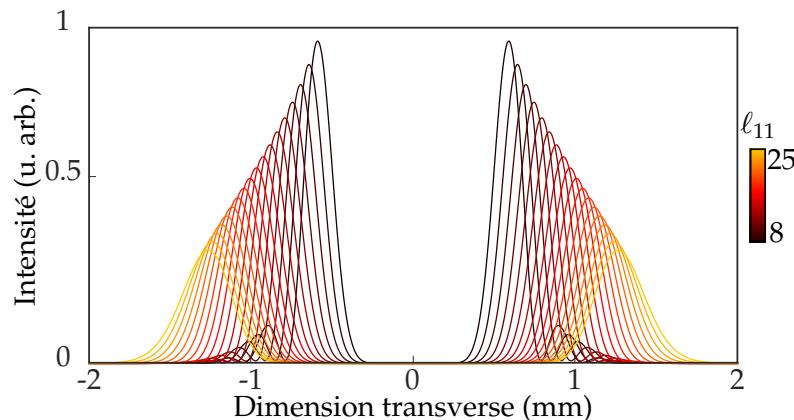


FIGURE 10.2 – Profil d'intensité en $z = z_f$ de l'harmonique 11 en supposant $\ell_{11} = 8 \dots 25$.

On fait deux observations :

- Le diamètre augmente avec ℓ_{11} . Remarquons que la dépendance n'est pas forcément en $\sqrt{|\ell_{11}|}$. En effet, le diamètre du faisceau infrarouge reste constant et égal à celui du champ harmonique. Par conséquent, le waist de l'harmonique 11 $w_0^{11} = r_{\max} \sqrt{2/\ell_{11}}$ (cf. équation 4.41) diminue quand ℓ_{11} augmente, et modifie le diamètre de l'anneau en champ lointain.

- Il est clair que les différents modes se recouvrent spatialement. Si tous ces modes contribuaient à l'harmonique 11, on observerait des interférences entre ces différents modes. La relation d'incertitude $\Delta\ell\Delta\theta > 1/2$ ¹ nous donne la forme de ces interférences : si plusieurs modes ℓ_{11} contribuent, on assistera à une localisation angulaire de l'émission. De plus, comme les anneaux n'ont pas le même diamètre, on aura également une modulation selon la coordonnée radiale.

Pour visualiser le profil obtenu si les modes interfèrent, il faut repasser à deux dimensions. On dispose du champ $U_{\ell_{11},z_f}(R)$, il suffit donc de rajouter une phase hélicoïdale, le poids du mode et de faire une somme cohérente : $U_{11} = \sum_{\ell_{11}} a_{\ell_{11}} U_{\ell_{11},z_f}(R) e^{i\ell_{11}\theta}$. La figure 10.3 présente le résultat obtenu.

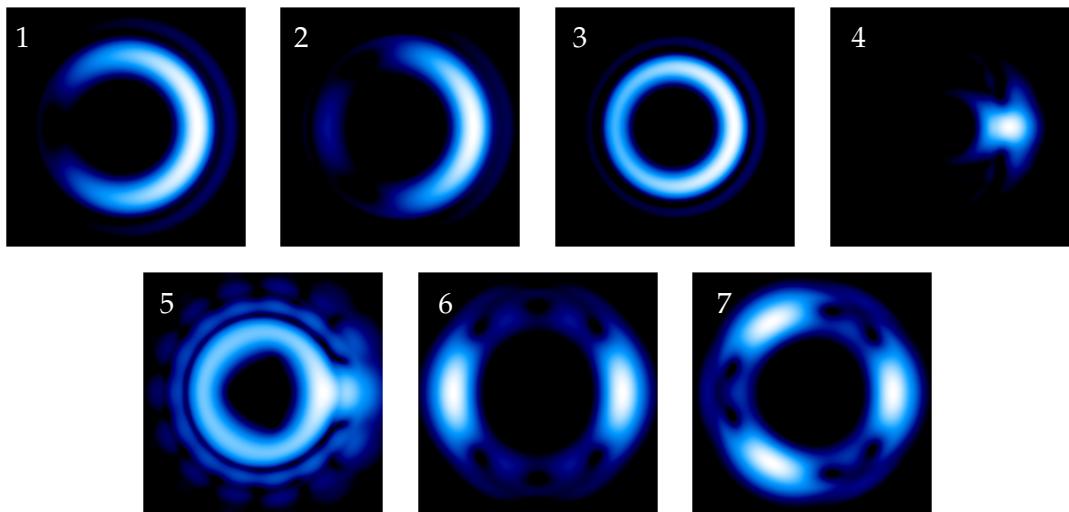


FIGURE 10.3 – Intensité en échelle logarithmique de la somme cohérente de modes de ℓ_{11} différents.

Les modes utilisés dans la figure 10.3 sont :

1. $E_{11} = \mathcal{LG}_{10,0} + \mathcal{LG}_{11,0}$
2. $E_{11} = \mathcal{LG}_{10,0} + \mathcal{LG}_{11,0} + \mathcal{LG}_{12,0}$
3. $E_{11} = 0.1 \cdot \mathcal{LG}_{10,0} + \mathcal{LG}_{11,0} + 0.1 \cdot \mathcal{LG}_{12,0}$
4. $E_{11} = \sum_{i=8 \dots 25} \mathcal{LG}_{i,0}$
5. $E_{11} = \mathcal{LG}_{11,0} + 0.1 \cdot \sum_{i=8 \dots 10, 12 \dots 25} \mathcal{LG}_{i,0}$
6. $E_{11} = \mathcal{LG}_{9,0} + \mathcal{LG}_{11,0} + \mathcal{LG}_{13,0} + \mathcal{LG}_{15,0}$
7. $E_{11} = \mathcal{LG}_{8,0} + \mathcal{LG}_{11,0} + \mathcal{LG}_{14,0}$

Les panneaux 1 et 2 montrent que dès que l'on rajoute plus d'un mode de LG, on assiste à une localisation angulaire de l'intensité. On voit également un second anneau, résultat de l'interférence entre des modes de diamètres différents. Le panneau

1. Relation déjà mentionnée en bas de la page 87, voir aussi [Franke-Arnold et al., 2004]

3 montre que même si les modes supplémentaires sont 10 fois plus faibles, l'effet est encore visible. Les panneaux 4 et 5 illustrent la même chose dans le cas de davantage de modes, ce qui conduit à une localisation plus piquée comme prévu par la relation d'incertitude. Enfin, les panneaux 6 et 7 présentent le cas particulier où l'écart entre les différents modes est respectivement de 2 ou 3. On observe alors 2 et 3 maxima d'intensité angulaires. Formellement, ceci s'explique de la même façon que la génération uniquement des harmoniques *impaires* dans la GHOE : si on multiplie la période d'une variable (ici, ℓ) par N , alors la période de sa variable conjuguée (θ) sera divisée par N .

L'expérience montre pour $\ell_1 = 1$ des anneaux simples et homogènes avec l'angle, nous ne sommes donc dans aucun des cas présentés sur la figure 10.3. Les cas $\ell_1 = 2$ et $\ell_1 = 3$ sont moins évidents bien que nous pensions que c'est le contenu du mode de génération qui est différent. On conclut donc que chaque harmonique q est constituée uniquement de modes ayant le même ℓ_q . Il reste à étudier le contenu en modes p , le champ pouvant être une superposition de la forme $\sum_{i=1 \dots n} a_q^i \mathcal{L}\mathcal{G}(\ell_q, p_q^i)$.

ℓ_q étant maintenant fixé, les interférences entre différents modes seront uniquement radiales. La figure 10.4 présente les profils radiaux en champ lointain obtenus quand le champ est constitué d'un ou plusieurs modes d'indice p non nul. De façon similaire, la figure 10.5 présente l'évolution du profil radial en champ lointain quand on rajoute les modes p un à un.

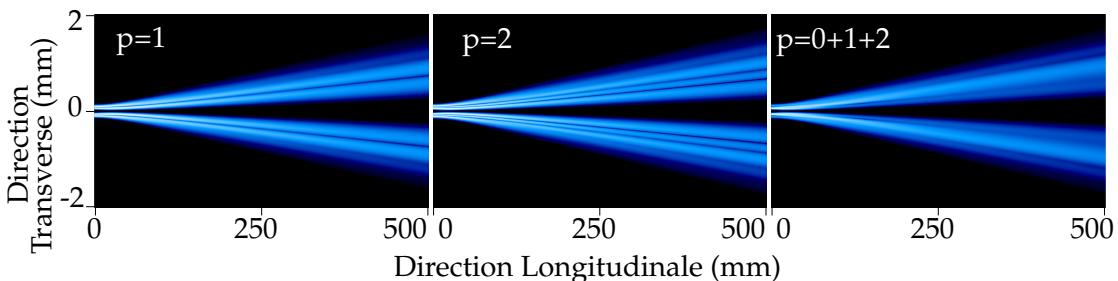


FIGURE 10.4 – Intensité normalisée de l'harmonique 11 pour une somme cohérente de modes de p_{11} différents. Le champ a un indice azimutal $\ell_{11} = 11$ et un indice radial valant de gauche à droite : (1) $p_{11} = 1$, (2) $p_{11} = 2$, (3) Somme cohérente de $p_{11} = 0, 1$ et 2. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux utilisés pour la figure 10.1.

On voit dans tous les cas que le profil d'intensité en champ lointain présente plusieurs anneaux concentriques (voir chapitre 12 pour une étude détaillée). Dans le cas d'une superposition de modes, les modes interfèrent et viennent modifier ce profil. Nous concluons donc que les données expérimentales sont seulement consistantes avec un mode pur ($\ell_{11,0}$) dominant très largement le contenu modal de l'harmonique 11. Ceci étant vrai pour chaque harmonique, il ne reste qu'à trouver les valeurs possibles de ℓ_q pour une valeur arbitraire de q , ce que nous allons faire de manière analytique.

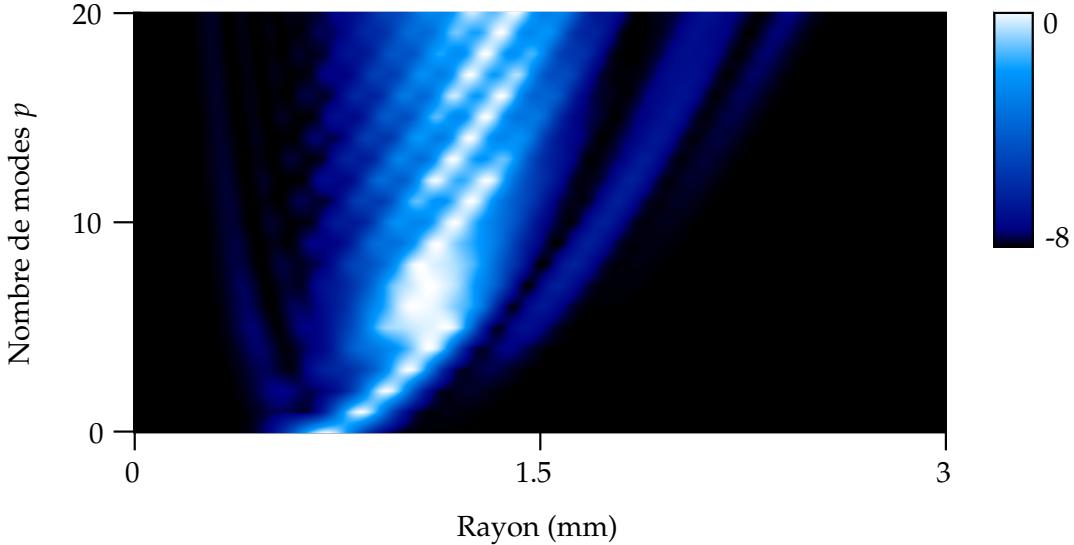


FIGURE 10.5 – Profil radial de l'intensité en échelle logarithmique de la somme cohérente de plusieurs modes p . Pour $N_p = 0 \dots 20$ on calcule le profil en champ lointain du champ $\sum_{p=0}^{N_p} LG(11,p)$. L'intensité est normalisée pour chaque profil.

10.2.2 Calculs analytiques : la conservation du MAO

Nous sommes donc dans le cas simple d'une série d'harmoniques d'ordre q , chacune étant constituée d'un unique mode de Laguerre-Gauss. On sait également que ce mode est d'indice $p = 0$ et ne présente donc qu'un anneau unique. Expérimentalement, nous avons observé que le diamètre de l'anneau était constant en fonction de q . Trouvons alors les conditions sur ℓ_q imposées par cette propriété.

Pour un ordre q et une position z donnés, le rayon de l'anneau est :

$$\begin{aligned} r_{\max}(q,z) &= w(q,z) \sqrt{\left|\frac{\ell_q}{2}\right|} \\ &= w(q,0) \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \sqrt{\left|\frac{\ell_q}{2}\right|} \\ &= w(q,0) \sqrt{1 + \left(\frac{z\lambda_q}{\pi w(q,0)^2}\right)^2} \sqrt{\left|\frac{\ell_q}{2}\right|}, \end{aligned} \quad (10.4)$$

où $\lambda_q = \lambda_1/q$ est la longueur d'onde de l'ordre q . La GHOE se produit au foyer de la lentille de génération, en $z = 0$. De façon générale, en $z = 0$ l'intensité XUV est maximale là où l'intensité infrarouge l'est également. On a donc

$$\forall q, r_{\max}(q,0) = r_{\max}(1,0), \text{ soit}$$

$$w(q,0) \sqrt{\frac{|\ell_q|}{2}} = w(1,0) \sqrt{\frac{|\ell_1|}{2}}$$

On réinjecte dans 10.4 et on obtient

$$r_{\max}(q,z) = w(1,0) \sqrt{\left|\frac{\ell_1}{2}\right|} \sqrt{1 + \left(\frac{z\lambda_1}{\pi w(1,0)^2} \frac{\ell_q}{q\ell_1}\right)^2}$$

Le diamètre des anneaux est constant si r_{\max} est indépendant de q . Ceci est vérifié si et seulement si $\ell_q = q \times \ell_1$. De manière étonnante, l'augmentation du diamètre de l'anneau d'un mode de Laguerre-Gauss quand ℓ_q augmente est exactement compensée par la diffraction plus faible lorsque λ_q diminue. Ainsi, sous les hypothèses effectuées plus haut, l'observation d'un spectre d'anneaux de taille constante est synonyme d'un MAO de $\ell_q = q \times \ell_1 \quad \forall q$. Au contraire, si $\ell_q = \ell_1$ comme mesuré par [Zürch et al., 2012], le diamètre des anneaux diminue avec q .

En conclusion, nous avons démontré qu'une condition suffisante à la relation $\forall q, \ell_q = q \times \ell_1$ était l'observation d'une série d'anneaux simples de diamètre constant avec q . Cette méthode ne nécessite qu'une simple mesure d'intensité en champ lointain et est suffisante pour caractériser le moment angulaire orbital porté par le faisceau harmonique. Dans la section suivante, nous allons effectuer des calculs plus complets, qui prennent en compte tous les aspects de la GHOE.

10.3 Modèle quantique : une simulation complète de l'expérience réalisée

Jusqu'à présent nous avons adopté une description très simple où la GHOE est une "boîte noire". Les seuls arguments utilisés ont été le profil en champ lointain observé et le fait que les maxima d'intensité des harmoniques et de l'infrarouge coïncident au foyer.

Ici, nous nous intéressons au processus plus en détail. En particulier, nous aimeraisons comprendre l'influence de l'accord de phase et des effets de propagation dans le milieu de génération, [Zürch et al., 2012] utilisant ces effets pour expliquer leurs résultats. Les calculs ont été effectués par Thierry Auguste et s'attachent à reproduire numériquement l'expérience réalisée. Pour le faisceau infrarouge, l'intégralité du dispositif expérimental (voir figure 2.4) est prise en compte. On considère un faisceau spatialement et temporellement gaussien, de waist égal à 6.25 mm et de durée égale à 50 fs (largeur à mi-hauteur). Ce faisceau E_1 passe d'abord à travers la lame de phase en spirale, modélisée par $\phi(x,y) = \ell_1 \arctan(y/x)$, où (x,y) sont les coordonnées cartésiennes. E_1 est ensuite propagé à l'aide de l'intégrale de Huygens-Fresnel jusqu'à une lentille de focale 1 m, qui le focalise au milieu d'un jet d'argon de profil Lorentzien (largeur à mi-hauteur de 500 μm). Au foyer, on obtient un waist Gaussien équivalent de 40 μm, soit une distance de Rayleigh équivalente

$z_R = 6.5 \text{ mm}$. La pression de gaz maximale est de 10 mbar et l'intensité pic du laser vaut $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

La GHOE est calculée à partir de ces conditions. [L'Huillier et al., 1992] proposent d'utiliser un modèle microscopique de la GHOE, servant de terme source au champ harmonique macroscopique E_q . Nous suivons cette démarche, à la différence que l'utilisation d'un mode de Laguerre-Gauss, qui n'a pas la symétrie cylindrique d'un faisceau Gaussien, demande d'effectuer des calculs 4D (3D en espace + 1D en temps). Ce type de calcul a déjà été effectué pendant la thèse d'Antoine Camper dans le cas de modes TEM_{01} (voir [Camper, 2014, Camper et al., 2014]), et pour décrire l'effet phare attoseconde [Auguste et al., 2016].

Le milieu est supposé isotrope, homogène, diélectrique, non magnétique et globalement neutre. Le champ infrarouge induit une polarisation non-linéaire dans ce milieu, terme source du champ harmonique. Pour écrire les équations de propagations de E_1 et E_q , on se place dans les approximations paraxiale et d'enveloppe lentement variable. On suppose de plus que les harmoniques et l'infrarouge se propagent à la même vitesse de groupe $v_g \approx c$. Dans le référentiel se déplaçant à cette vitesse, les équations de propagation s'écrivent :

$$\begin{aligned} \nabla_{\perp}^2 E_1 + 2ik_1 \left(\frac{\partial E_1}{\partial z} \right) + 2k_1 \delta k_1(x, y, z, t) E_1 &= 0 \\ \nabla_{\perp}^2 E_q + 2ik_q \left(\frac{\partial E_q}{\partial z} \right) + 2k_q [\Delta k_q(x, y, z, t) + \delta k_q(x, y, z, t)] E_q &= \frac{-q^2 \omega_1^2}{\epsilon_0 c^2} P_q^{\text{NL}}(x, y, z, t), \end{aligned} \quad (10.5)$$

où ∇_{\perp}^2 est le laplacien transverse, k_q le vecteur d'onde de l'harmonique d'ordre q , ω_1 la pulsation du fondamental, Δk_q est le désaccord de phase atomique, et δk_q est le désaccord dû à la dispersion électronique. P_q^{NL} est la polarisation non-linéaire induite dont le calcul qui fait l'objet de nombreux modèles théoriques. Nous utilisons la formule Ammosov-Delone-Kraïnov (ADK) pour modéliser le taux d'ionisation dans le milieu [Ammosov et al., 1986], ainsi que l'approximation des champs forts (SFA, voir partie 1.2) pour calculer les dipôles harmoniques [Lewenstein et al., 1994].

La simulation s'effectue de la façon suivante :

- (1) Le champ E_1 est calculé en premier en un point z_i en résolvant la première équation de 10.5.
- (2) Les termes $P_q^{\text{NL}}(x, y, z, t)$ et $\delta k_q(x, y, z, t)$ sont calculés en $z = z_i$.
- (3) Le champ harmonique est calculé en $z = z_i$ en utilisant la seconde équation de 10.5. Ce calcul est répété pour tout z et t pour obtenir les champs à la sortie du milieu de génération. Le résultat est présenté pour l'harmonique 15 sur la figure 10.6.

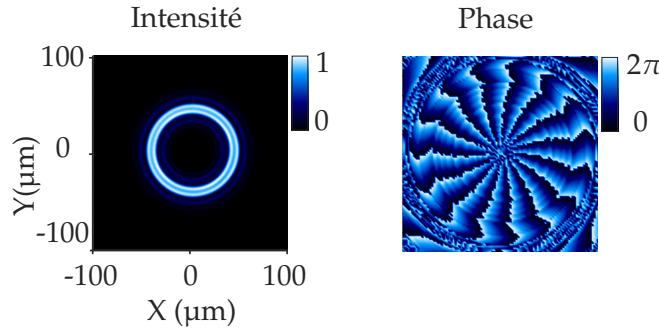


FIGURE 10.6 – Intensité et phase transverse de l’harmonique 15 au foyer quand l’infrarouge porte $\ell_1 = 1$, obtenues par la simulation 4D décrite ci-dessus.

Comme attendu, on obtient un profil de phase hélicoïdal, effectuant $\ell_{15} = 15$ sauts de phase pour θ allant de 0 à 2π . Remarquons au passage que le profil d’intensité est un peu différent de ce qu’on a vu jusqu’à présent : il semble présenter une frange sombre au milieu de l’anneau principal. Ce point sera expliqué par la suite. Le champ au foyer peut ensuite être propagé jusqu’au champ lointain en calculant l’intégrale de Fresnel. On intègre ensuite temporellement pour imiter le comportement du détecteur. Pour une distance d’observation $z = z_f$, ceci s’écrit :

$$I(X, Y, z_f) = \int \left| \iint E_q(x, y, z = 0, t) e^{-k_q \frac{Xx+Yy}{z_f}} dx dy \right|^2 dt,$$

où (x, y) et (X, Y) sont respectivement les coordonnées cartésiennes en champ proche et en champ lointain. La figure 10.7 présente l’intensité obtenue pour les harmoniques 15, 25 et 33 avec $z_f = 80$ cm, pour $\ell_1 = 1, 2$.

Contrairement aux profils expérimentaux, ces images présentent une série d’anneaux concentriques autour d’un anneau central. Comme on le montrera, l’anneau le plus intense et central est généré par la trajectoire courte de la GHOE, tandis que les anneaux supplémentaires sont dus à la trajectoire longue. Dans l’expérience, on ne détecte que la contribution de la trajectoire courte, les conditions d’accord de phase étant apparemment défavorables à la génération de la longue. La figure 10.8 présente l’évolution du diamètre des anneaux, paramètre identifié comme central.

Comme attendu, le diamètre est relativement constant sur tout le spectre, mis à part un saut vers l’harmonique 27. Ceci coïncide avec le domaine où les deux trajectoires quantiques commencent à fusionner : l’énergie de coupure est attendue à $I_c = I_p + 3.14U_p = 28.3 \times (\hbar\omega_{IR})$. Dans cette zone, les trajectoires peuvent interférer spatialement et modulent le profil spatial des harmoniques. Le saut est alors interprété comme le passage d’une frange d’interférence sur l’anneau central. Cet effet est bien connu dans la GHOE par faisceau Gaussien [Zaïr et al., 2008].

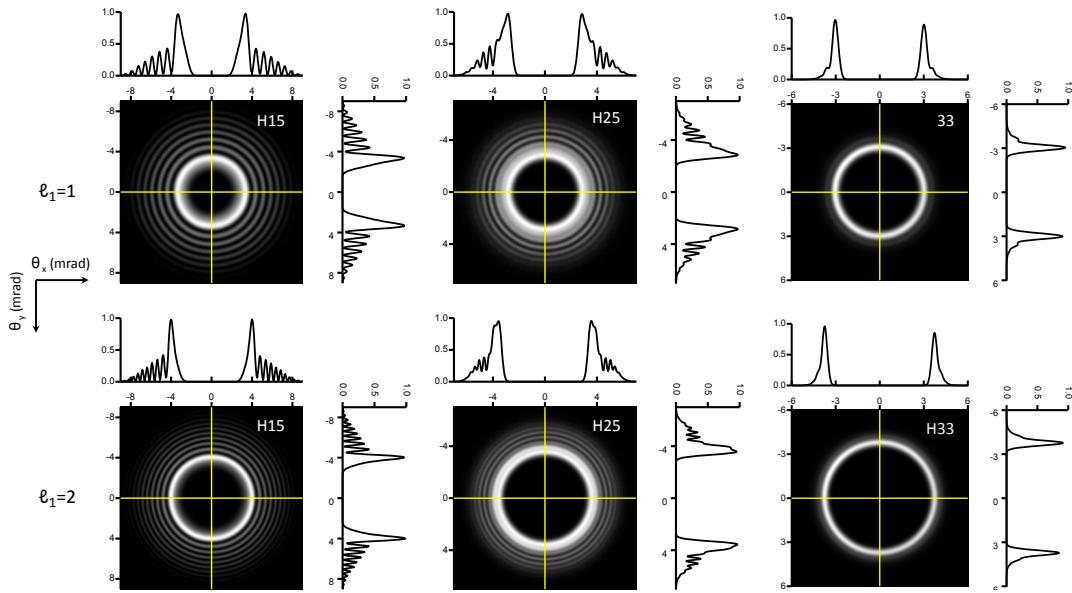


FIGURE 10.7 – Profil transverse d'intensité des harmoniques 15, 25 et 33 propagé 80 cm après le milieu de génération. Le laser infrarouge porte respectivement $\ell_1 = 1$ et 2 sur la ligne du haut et du bas. Des coupes des profils sont réalisées selon les lignes jaunes.

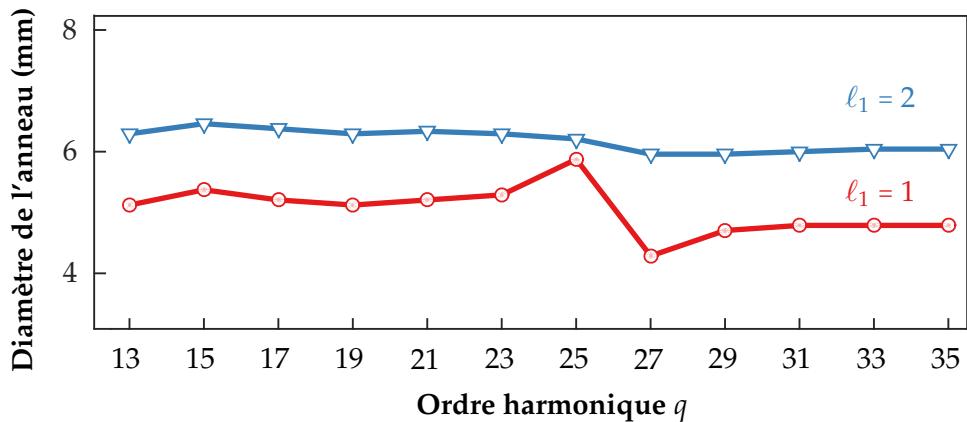


FIGURE 10.8 – Diamètre des anneaux harmonique en champ lointain pour $\ell_1 = 1$ (cercles rouges) et $\ell_1 = 2$ (triangles bleus).

Lorsqu'on double le MAO du faisceau de génération, le diamètre des harmoniques augmente de $1.4 \approx \sqrt{2}$, ce qui est consistant avec la loi en $\sqrt{\ell_1}$ trouvée plus haut (10.4).

LE PROFIL SPATIO-TEMPOREL DES IMPULSIONS GÉNÉRÉES : LES
LIGHT SPRINGS

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés au moment angulaire orbital du faisceau et donc à ses propriétés spatiales. Une des propriétés remarquables de la GHOE est qu'elle permet de générer des impulsions extrêmement courtes, le record actuel étant de 67×10^{-18} s = 67 as (attosecondes). Dans cette partie nous étudions les propriétés temporelles des impulsions générées par un faisceau de LG, obtenues lorsqu'on considère la totalité du spectre harmonique.

11.1 Mesure de la phase spectrale de l'impulsion à partir de la technique RABBIT

Pour obtenir des informations temporelles, on cherche à mesurer à la fois l'intensité et la phase spectrale de l'impulsion. Nous disposons déjà de l'intensité spectrale, mesurée optiquement à l'aide du spectromètre. Pour la phase spectrale, nous choisissons d'appliquer la technique appelée RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*, reconstruction de battement attoseconde par interférence de transitions à deux photons)

L'idée de cette technique est similaire à celle du SPIDER, dans laquelle on fait interférer différentes composantes spectrales du champ à caractériser. Dans ces interférences, on retrouve alors la différence de phase entre les différentes composantes fréquentielles. En pratique, on crée une réplique du faisceau décalée spectralement, et on fait varier le délai entre les deux répliques.

Dans l'XUV, il est très difficile de créer une réplique du faisceau et de la décaler spectralement. Dans la technique RABBIT [Muller, 2002], ceci est réalisé à l'aide de la photoionisation d'un atome. La photoionisation crée un paquet d'onde électronique dont le spectre reflète celui des harmoniques du rayonnement utilisé (pics bleus de la figure 11.1). Pour faire interférer ces différents pics, on ajoute un champ infrarouge, dit d'habillage, qui rend possible de nouvelles transitions de photoionisation. Ce sont des transitions à deux photons et deux couleurs : absorption simultanée d'un photon harmonique et d'un photon infrarouge, et absorption d'un photon harmonique et émission simultanée d'un photon infrarouge. Dans le spectre des photoélectrons, on voit apparaître des pics satellites (*sidebands*) situés entre les

harmoniques (pics oranges sur la figure 11.1). Si le faisceau d'habillage a la même fréquence que celui de génération, ces pics sont équidistants des harmoniques adjacentes.

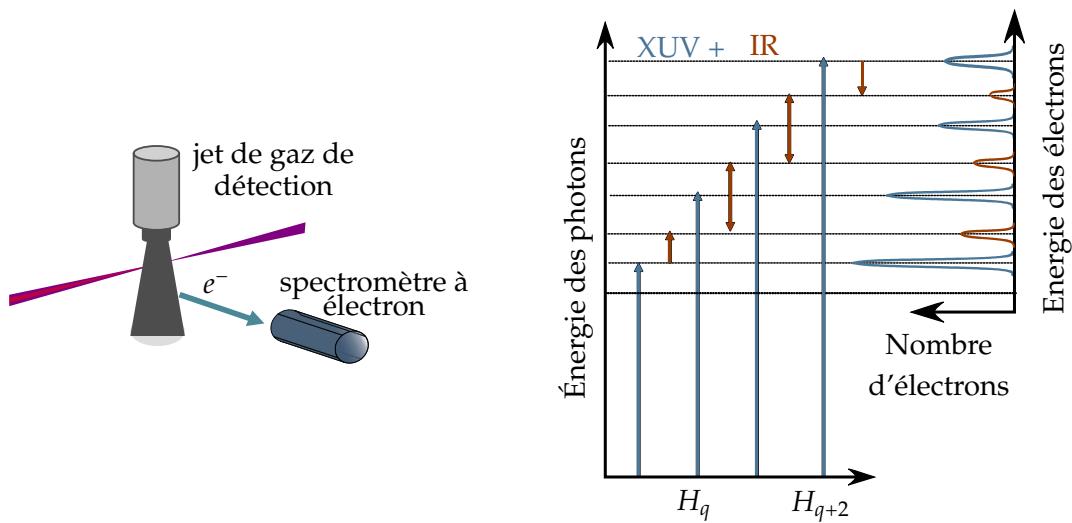


FIGURE 11.1 – Principe de la technique RABBIT : le champ XUV est focalisé dans un jet de gaz, dont on collecte les photoélectrons. Le spectre des photoélectrons est une réplique du spectre harmonique (courbes bleues). Si on ajoute un faisceau d'habillage, on voit apparaître des pics satellites (courbes oranges).

On remarque que chaque pic satellite est issu de deux chemins quantiques différents : si son énergie est de $n + 1$ unités de photons, il provient à la fois de l'absorption de H_n et d'un photon infrarouge, et de l'absorption de H_{n+2} et de l'émission d'un photon infrarouge. On scanne ensuite le délai entre les impulsions de génération et d'habillage, ce qui module l'intensité des pics satellites : les deux chemins quantiques interfèrent. Dans cette interférence, on mesure la phase spectrale relative entre les harmoniques H_n et H_{n+2} .

Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui décrit par [Mairesse et al., 2003] et utilisé à de maintes reprises par la suite [Boutu et al., 2008, Diveki et al., 2012, 2013, Haessler et al., 2013]. Pour effectuer une mesure RABBIT, le faisceau laser est séparé en deux parties dans un interféromètre de Mach-Zender, où la séparation et la recombinaison sont effectuées par des miroirs troués. Le délai entre les deux bras est contrôlé par une ligne à retard piézoélectrique de précision attoseconde. La partie centrale sert de faisceau d'habillage tandis que la partie annulaire est utilisée comme faisceau de génération : au foyer, ce faisceau annulaire présente un profil d'Airy dont le lobe central génère des harmoniques qui seront émises sur l'axe [Peatross et al., 1994]. En champ lointain, le faisceau redevient annulaire et est donc spatialement séparé des harmoniques et du faisceau d'habillage. Ainsi, un simple iris permet de filtrer l'infrarouge de génération pour ne garder que le rayonnement harmonique et l'infrarouge d'habillage. Ces deux rayonnements sont focali-

sés par le miroir torique (voir figure 2.4) au foyer duquel on place un spectromètre à temps de vol d'électrons à bouteille magnétique (TOF pour *Time Of Flight*). Dans ce spectromètre, des photoélectrons sont créés par le rayonnement harmonique dans un second jet de gaz d'argon. Un électroaimant à pièces polaires trouées impose un champ magnétique initial d'environ 1 Tesla à l'endroit de la photoionisation, guidant les électrons vers un tube à temps de vol. Une fois collectés, les électrons sont guidés dans un champ magnétique faible sur une longueur d'1 m jusqu'à des galettes de micro-canaux. Les temps d'arrivée sur le détecteur sont discrétisés avec un pas d'une nanoseconde. Ce détecteur procure une résolution de 100 meV pour les électrons lents.

Ici, le faisceau de génération et ses différentes harmoniques sont des modes de Laguerre-Gauss. Commençons par vérifier qu'après réflexion sur un miroir troué, le mode de LG n'est pas perturbé. On image simplement le foyer de la lentille de génération :

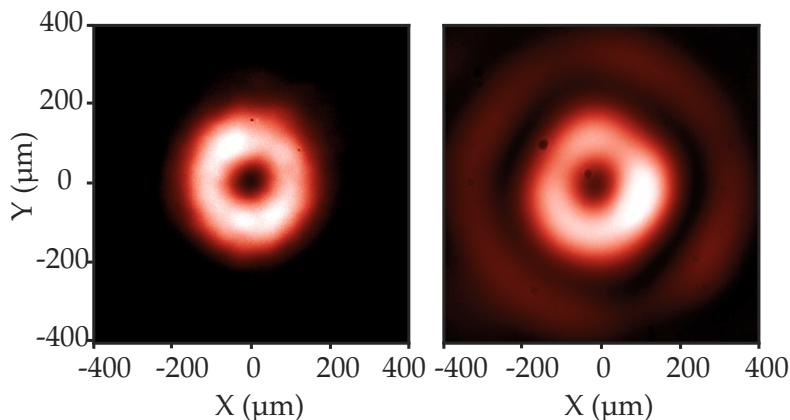


FIGURE 11.2 – Intensité de l'infrarouge au foyer de la lentille de génération, avec (droite) ou sans (gauche) réflexion sur un miroir troué.

Le foyer est donc une convolution entre une fonction d'Airy et le foyer sans miroir troué. Encore une fois, les rebonds extérieurs ne modifieront aucunement la GHOE ; le miroir troué ne pose donc d'autre problème que de diminuer l'énergie disponible. La deuxième question est celle de la photoionisation du gaz de détection par des faisceaux portant du MAO. Les conditions de focalisation étant douces ($f/\# \approx 20/1$), l'approximation paraxiale est tout à fait vérifiée. Par conséquent, comme montré dans la partie 8, les règles de sélection ne sont pas du tout modifiées par la présence de MAO : au niveau microscopique, la théorie habituelle du RABBIT s'applique. Au niveau macroscopique, le gaz d'atomes forme un volume fin selon la dimension longitudinale et plus grand que le faisceau dans la dimension transverse. Ainsi, le signal mesuré sur un pic satellite est une moyenne spatiale des contributions de chaque électron émis dans la région d'interaction. Considérons la composante oscillante du pic satellite $q + 1$ en fonction du retard génération-habillage τ . Un point

(r,θ) dans la région d'interaction y contribue selon la loi suivante [Véniard et al., 1996] :

$$SB_{q+1}(\tau, r, \theta) = \cos[2\omega(\tau - \tau_0) + \varphi_{q+2} - \varphi_q + \Phi_{q+2}(r, \theta) - \Phi_q(r, \theta) - 2\Phi_{hab}(r, \theta)],$$

où on a négligé les phases atomiques et où on a noté ω la pulsation de l'infra-rouge, τ_0 l'origine des temps, φ_q et $\Phi_q(r, \theta)$ les phases spectrales et spatiales de l'harmonique q , et $\Phi_{hab}(r, \theta)$ la phase spatiale du faisceau d'habillage. Pour les harmoniques, $\Phi_q(r, \theta) = \ell_q \theta = q \times \ell_1 \theta$. Le signal intégré sur le volume de photoionisation est donc donné par :

$$SB_{q+1}(\tau) = \iint_{r, \theta} \cos[2\omega(\tau - \tau_0) + \varphi_{q+2} - \varphi_q + (\ell_{q+2} - \ell_q)\theta - 2\Phi_{hab}(r, \theta)] r dr d\theta.$$

Si $(\ell_{q+2} - \ell_q)\theta - 2\Phi_{hab}(r, \theta) = 0$, alors l'intégration selon θ du cosinus donne un résultat non nul. On obtient donc une condition suffisante pour observer une trace RABBIT :

$$\Phi_{hab}(r, \theta) = (\ell_{q+2} - \ell_q)\theta/2 = \ell_1\theta,$$

c'est-à-dire que le faisceau d'habillage porte le même MAO que le faisceau de génération. Expérimentalement, on déplace simplement le masque de phase en spirale en amont de l'interféromètre de Mach-Zender. Notons pour finir qu'on peut effectuer le raisonnement dans l'autre sens : si on ne connaît pas le MAO harmonique ℓ_q , et qu'on observe des sidebands oscillantes avec $\Phi_{hab}(r, \theta) = \ell_1\theta$, alors $(\ell_{q+2} - \ell_q) = 2\ell_1\theta$. L'observation d'oscillations est alors vue comme une preuve que le rayonnement harmonique est bien accordé sur le faisceau d'habillage connu. Nous avons essayé de pousser ce raisonnement pour effectuer des mesures RABBIT résolues spatialement pour un faisceau quelconque en modulant le faisceau d'habillage. Ce fut le sujet d'une campagne d'expériences dans le groupe du professeur L. DiMauro à Columbus, Ohio qui n'a pour l'instant pas été conclue.

Avec le faisceau d'habillage adéquat, nous avons pu mesurer la trace RABBIT présentée sur la figure 11.3 quand les deux faisceaux infrarouges portaient $\ell_1 = 1$.

On observe clairement des pics satellites oscillant à 2ω (période de 1.33 fs). Elles présentent également une autre composante à ω , effet inévitable dans notre schéma. En effet, le faisceau d'habillage se propage à travers le milieu de génération et module le rendement de génération harmonique à la fréquence ω . Comme expliqué, la présence d'oscillations à 2ω confirme une fois de plus la conservation du moment angulaire orbital dans le processus. On cherche ensuite la phase de l'oscillation à 2ω , et on obtient le délai de groupe présenté en 11.3 (b) : il s'agit de la dérivée de la phase spectrale de l'impulsion attoseconde. Un ajustement linéaire de cette courbe donne une pente de 103 ± 9 as, ce qui est exactement la même valeur que celle obtenue avec un faisceau Gaussien à la même longueur d'onde et à la même intensité de génération [Mairesse et al., 2003]. Les processus de GHOE et de photoionisation n'étant pas changés à l'échelle microscopique, le MAO ne peut pas modifier les phases induites par ces processus, ce qui explique qu'on retrouve la même valeur.

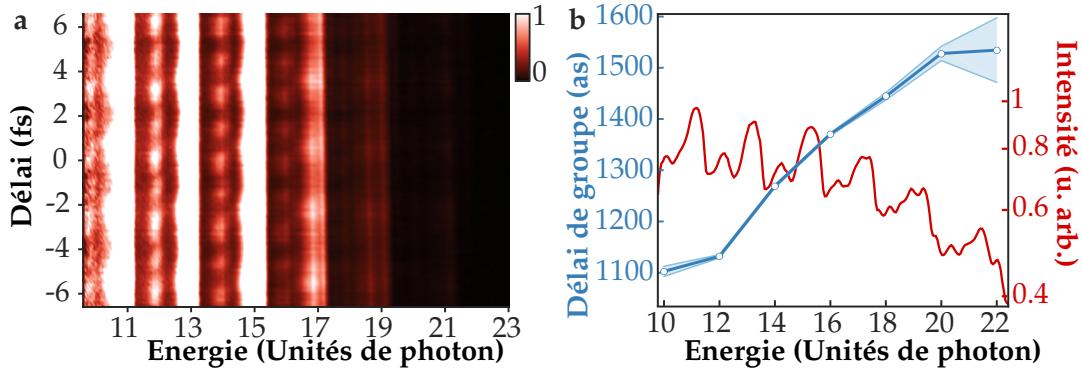


FIGURE 11.3 – Trace RABBIT avec faisceau portant du MAO. (a) Spectrogramme de la photoionisation à deux couleurs et à deux photons de l'argon, le champ générateur portant $\ell_1 = 1$. Les lignes brillantes correspondent aux harmoniques impaires, tandis que les lignes plus faibles et oscillantes, de périodicité $T=2.66$ fs et 1.33 fs, sont les sidebands. (b) Spectre moyen sur le retard en échelle logarithmique (rouge) et délai de groupe de l'impulsion attoseconde (cercles bleus, la surface bleue claire représentant la barre d'erreur d'analyse numériques à 3σ).

11.2 Reconstruction du profil spatio-temporel de l'émission

Nous disposons désormais d'informations d'intensité et de phase spatiales et spectrales, à partir desquels on va reconstruire le profil spatio-temporel de l'émission attoseconde. Nos impulsions infrarouges de 50 fs comportent de nombreux cycles, on néglige donc les effets d'enveloppe et on écrit en $z = 0$:

$$I_{atto}(r, \theta, t) = \sum_{q=11}^{23} \sqrt{I_q(r, \theta)} \cdot \exp(i[\Phi_q(r, \theta) + \phi_q + \omega_q t]).$$

On effectue alors l'hypothèse, justifiée dans la partie 10.2, que la phase spatiale des harmoniques $\Phi_q(r, \theta)$ est celle d'un mode de Laguerre-Gauss parfait : $\Phi_q(r, \theta) = \ell_q \theta$. La phase spectrale ϕ_q est donnée par la mesure RABBIT, tandis que l'intensité $I_q(r, \theta)$ est donné par la mesure optique. On obtient alors l'isosurface d'intensité représentée sur la figure 11.4.

On observe une structure en double tire-bouchon, déjà prédite théoriquement par [Hernández-García et al., 2013] puis décrite par [Pariente et Quéré, 2015], qui l'ont nommée *light springs* (ressort optique en français). Ici, on trouve deux ressorts entrelacés, conséquence de la présence des harmoniques impaires seulement. En effet, dans un plan t donné, on somme plusieurs harmoniques séparées de $\Delta\ell = 2$. Une périodicité doublée dans un espace impose une périodicité de moitié dans l'espace réciproque, donc $\Delta\theta = \pi$: on trouve bien deux lobes d'intensité dans chaque plan t donné. Le profil temporel quant à lui possède bien une structure de train d'impulsions attosecondes, où chaque impulsion dure environ 200 as. Cette structure présente un couplage spatio-temporel particulièrement intéressant : comme illustré

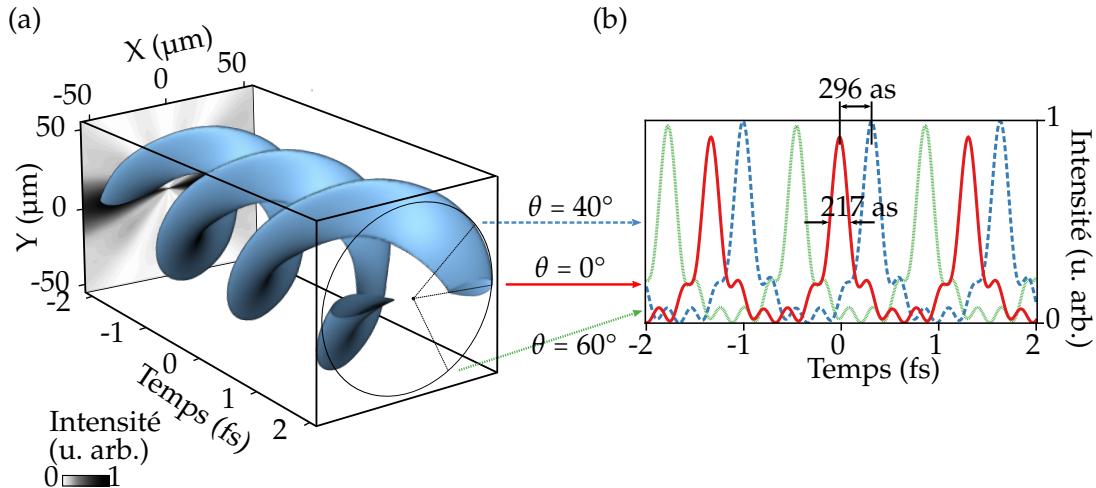


FIGURE 11.4 – Profil spatio-temporel de l'émission. (a) Iso-surface d'intensité de l'impulsion attoseconde à 80% de sa valeur maximale. Le panneau noir et blanc est une projection de cette intensité dans le plan $t = -2$ fs. (b) Coupes temporelles pour trois différents angles dans l'impulsion attoseconde $\theta = 0^\circ$ (rouge), $\theta = 40^\circ$ (bleu pointillé) et $\theta = -60^\circ$ (vert).

sur la droite de la figure 11.4, si on change l'angle auquel on regarde le train d'impulsions, on observe le même train, mais retardé. Par exemple, entre $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 40^\circ$, on obtient un retard de 296 as. En 180° , on effectue une demi-période du laser infrarouge de génération (1330 as), la pente est donc de $7.4 \text{ as} / {}^\circ$. Comme démontré dans [Hernández-García et al., 2013], la structure de light spring existe toujours dans le cas d'une impulsion attoseconde unique. Nous pensons donc que ce type d'impulsion constitue une sonde particulièrement pratique pour des expériences de spectroscopie d'absorption transitoires : en effet, ces expériences nécessitent de réaliser et de contrôler des retards pompe-sonde de l'ordre de l'attoseconde. Ici, on peut paramétriser le délai attoseconde sur la coordonnée angulaire en un seul tir laser, rendant l'expérience insensible aux instabilités. Dans une expérience pompe-sonde, l'autre paramètre est la gamme dynamique : elle est ici de 1.33 fs, i.e. le demi-cycle optique infrarouge. Cette gamme peut être facilement augmentée en augmentant la longueur d'onde de génération ou encore en brisant la symétrie du processus, de sorte à générer des harmoniques paires.

**CONTRÔLE DU NOMBRE QUANTIQUE RADIAL PAR LA SÉLECTION
DE TRAJECTOIRES QUANTIQUES**

12.1 Rôle de la phase atomique dans la génération de modes de nombre radial non nul

Dans la partie 10.3, nous avons présenté des simulations numériques quantiques (SFA). Nous avons déjà vu que les profils obtenus en champ lointain montrent deux contributions distinctes, que nous avons attribuées aux deux premières trajectoires quantiques de la GHOE. Pour étudier ce point plus en détail, on peut varier la position z_0 du foyer infrarouge par rapport au jet de gaz, qui contrôle le poids relatif des trajectoires. Pour la figure 10.7, nous avions $z_0 = 0$. La figure 12.1 (a-c) présente le profil obtenu en champ lointain lorsque le laser est focalisé en amont, au milieu, et en aval du jet. Quand $z_0 < 0$, c'est-à-dire que le laser est focalisé avant le jet, l'accord de phase favorise fortement la trajectoire courte. Dans ce cas, le profil en champ lointain ne présente qu'un seul anneau : comme dans l'expérience on génère un mode de Laguerre-Gauss quasiment pur. Au contraire si $z_0 > 0$, on observe plusieurs anneaux sur un profil qui rappelle un mode de LG avec $p \neq 0$. Dans le cas intermédiaire, le profil est beaucoup plus modulé à cause des interférences entre trajectoires quantiques. On vérifie cet effet en sélectionnant numériquement tour à tour une seule trajectoire. Les panneaux 12.1 (d,e) montrent que l'on retrouve bien un anneau presque pur pour la courte, et une série d'anneaux pour la longue.

12.2 Observation de modes de nombre quantique radial élevé

12.2.1 Modification du dispositif expérimental

Cherchons maintenant à observer des profils similaires de manière expérimentale. On s'attend à observer l'apparition d'anneaux supplémentaires plus divergents et moins intenses, il faut adapter notre dispositif en conséquence. En particulier, le réseau cylindrique de diffraction risque de distordre l'image trop fortement, nous avons donc cherché à construire un spectromètre donnant véritablement une image en coordonnées "spatiale-spatiale". Nous avons repris le schéma proposé par Hart-

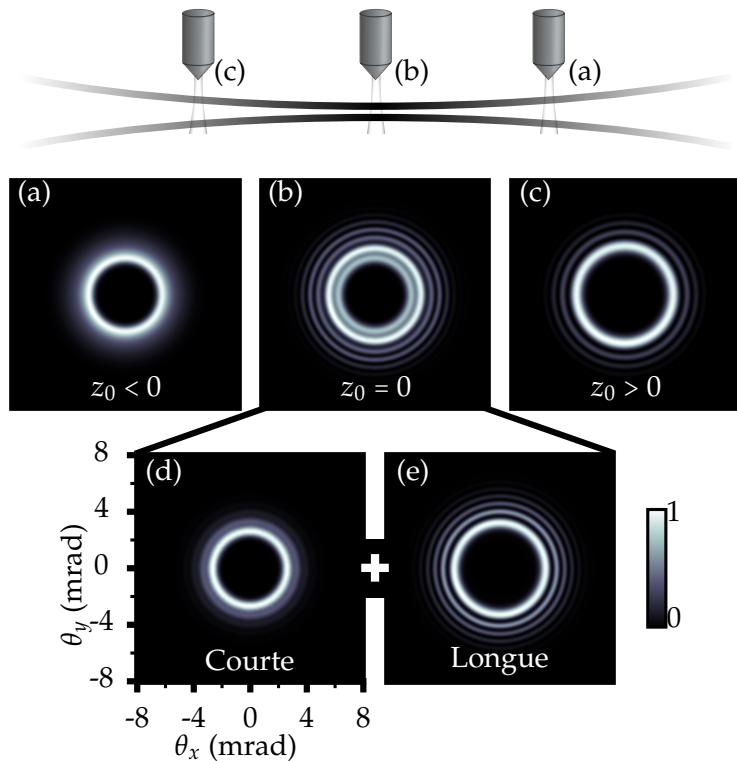


FIGURE 12.1 – Contributions des différentes trajectoires quantiques dans la GHOE par faisceau LG. Le profil d'intensité de l'harmonique 21 est présenté pour (a) $z_0 < 0$, (b) $z_0 = 0$, (c) $z_0 > 0$. La convention de signe est illustrée au-dessus. Les profils (d) et (e) sont calculés avec $z_0 = 0$ en ne prenant en compte que la contribution respectivement de la trajectoire courte ou longue.

mut Ruf dans sa thèse [Ruf, 2012]. L'idée est d'illuminer aussi peu de traits du réseau que possible, de sorte à réduire la dispersion induite par le réseau. De plus, on cherche à utiliser un dispositif le moins astigmate possible, de sorte à éviter les effets de conversion $\mathcal{LG} \rightarrow \mathcal{HG}$. Pour ce faire, on utilise un réseau de diffraction en incidence quasi-normale. Pour réduire le nombre de traits illuminés, le faisceau est d'abord focalisé par un miroir sphérique, lui aussi en incidence quasi-normale. Le réseau est alors positionné juste avant le foyer du miroir de sorte à rester en dessous du seuil de dommage. Bien sûr, l'incidence normale des optiques réduit fortement le flux dans l'UVX. Pour garantir une réflectivité correcte, le miroir sphérique est traité avec un revêtement de B_4C , qui réfléchit à 10-30 % jusqu'à l'ordre harmonique 19 avec un angle d'incidence de 10° (voir figure 12.2).

Le réseau de diffraction (Spectrogron) dispose de $\sigma = 600$ grooves/mm, son principal avantage étant son faible coût (600€), à comparer avec le prix des réseaux cy-

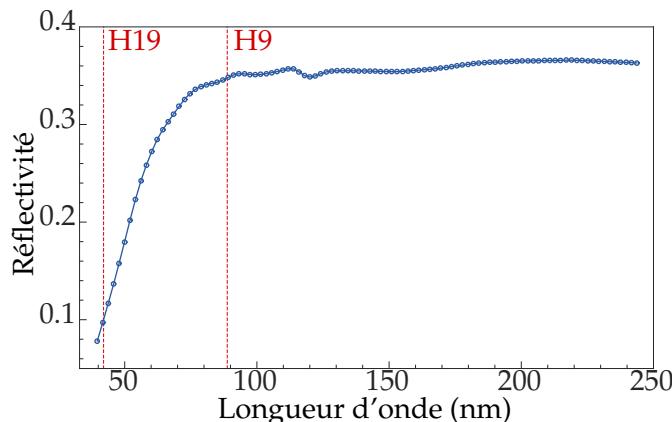


FIGURE 12.2 – Réflectivité mesurée du miroir avec revêtement de B_4C en fonction de la longueur d'onde. L'angle d'incidence est de 10° . Adapté de [Ruf, 2012].

lindriques habituels (de l'ordre de 10000€). Le dispositif complet est présenté sur la figure 12.3. Ce dispositif nous a été prêté par nos collègues du CELIA Bordeaux, Yann Mairesse et Valérie Blanchet. L'utilisation de ce spectromètre, outre sa transmission relativement faible, présente deux difficultés. Tout d'abord, en champ intermédiaire, avec nos sources relativement étendues, nous observons une superposition d'anneaux. Il faut donc placer une fente de sortie au foyer et balayer le spectre avec cette fente, afin de ne sélectionner qu'une harmonique. Le deuxième point délicat est la calibration du spectromètre : il est a priori difficile de distinguer les différents ordres de diffraction entre eux.

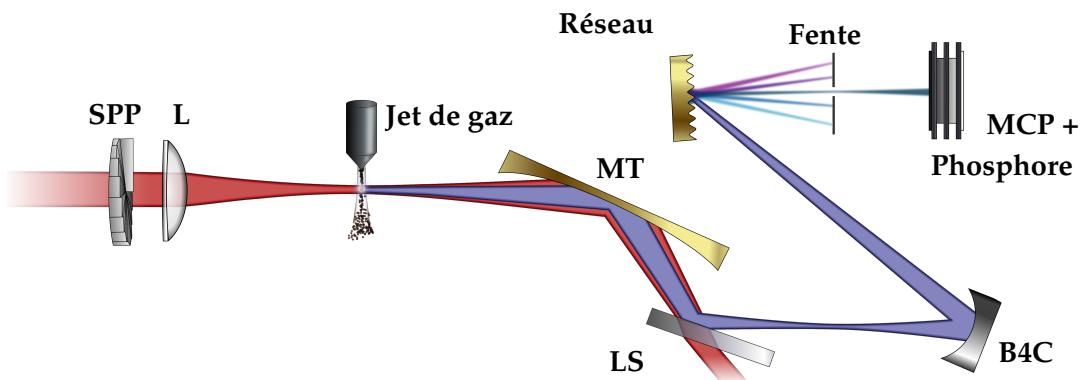


FIGURE 12.3 – Dispositif expérimental avec spectromètre peu dispersif. Le faisceau infrarouge est mis en forme par une lame de phase en spirale (SPP) et focalisé par une lentille (L) de longueur focale $f = 1m$. Les harmoniques du fondamental sont générées dans le jet de gaz d'argon et réimagées par un ensemble miroir torique (MT) + lame de silice (LS). Le spectromètre est constitué d'un miroir sphérique recouvert de B_4C à 10° d'incidence et d'un réseau de diffraction à $\approx 6^\circ$ d'incidence. Au foyer, on place une fente permettant de sélectionner une unique harmonique, qui est ensuite imagée par l'ensemble MCP+écran de phosphore.

12.2.2 Calibration du spectromètre

Pour calibrer le spectre, il faut pouvoir reconnaître plusieurs ordres de diffraction correspondant à la même longueur d'onde. Pour ce faire, nous choisissons d'utiliser une technique d'interférométrie à deux faisceaux, similaire à celle proposée par [Bertrand et al., 2011]. À l'aide d'un interféromètre, on ajoute un deuxième faisceau de perturbation à 800nm, non-colinéaire au premier. Au foyer, les deux faisceaux se croisent avec un angle et créent un réseau de diffraction dans la dimension verticale. Ainsi, il est possible d'absorber un photon venant du deuxième faisceau comme schématisé sur la figure 12.4. On observe donc deux pics venant de deux chemins quantiques différents : par exemple pour l'harmonique 11, on peut absorber 11 photons du faisceau principal et créer le pic habituel, ou bien absorber 10 photons du principal et 1 de la perturbation. La conservation des moments nous donne la position de ce nouveau pic, qui est diffracté dans la dimension verticale. Comme sa position dépend de la longueur d'onde de l'harmonique mais pas de l'ordre de diffraction du réseau, la distance entre pic principal et diffracté permet d'identifier les différents ordres de diffraction du réseau de diffraction. Notons qu'en pratique, on a des chemins quantiques d'ordre supérieur, ce qui amène à la génération de pics supplémentaires, éventuellement diffractés de l'autre côté du pic principal.

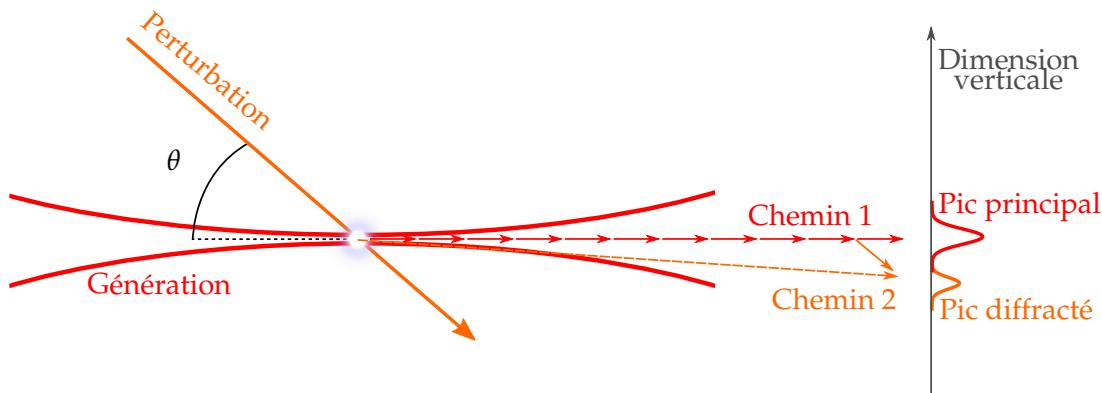


FIGURE 12.4 – Schéma de l'expérience de calibration à deux faisceau pour l'harmonique 11. Le faisceau principal (rouge) est plus intense que le faisceau de perturbation (orange). Ainsi, on a un pic central dominant dans lequel on a absorbé 11 photons de la génération, et un pic diffracté où on a absorbé un photon de la perturbation. La conservation des moments donne directement la direction d'émission de l'harmonique diffractée.

Le réseau de diffraction est monté sur une rotation motorisée de sorte à pouvoir balayer l'angle de réflexion. La figure 12.5 montre les profils obtenus pour différents angles du réseau. On distingue clairement un ou plusieurs ordres de diffraction à côté d'un pic principal. Il reste à mesurer la distance entre les deux pics et à les tracer pour chacune des harmoniques, comme fait en bas de la figure 12.5. On no-

terra que l'axe horizontal n'est pas l'angle de réflexion de chaque harmonique, les harmoniques n'ayant pas été imageries une par une. La mesure n'est pas extrêmement précise du fait des inhomogénéités des profils mais on trouve quand même 6 uniques valeurs d'écart entre les pics, à ± 2 pixels près. On détecte donc 6 harmoniques différentes. Ces valeurs reviennent 2 à 3 fois, ce qui signifie que l'on mesure jusqu'à l'ordre 3 du réseau de diffraction. La distance entre les pics diminue avec l'ordre harmonique, ce qu'on retrouverait en traçant l'image photonique de la figure 12.4 pour chaque harmonique.

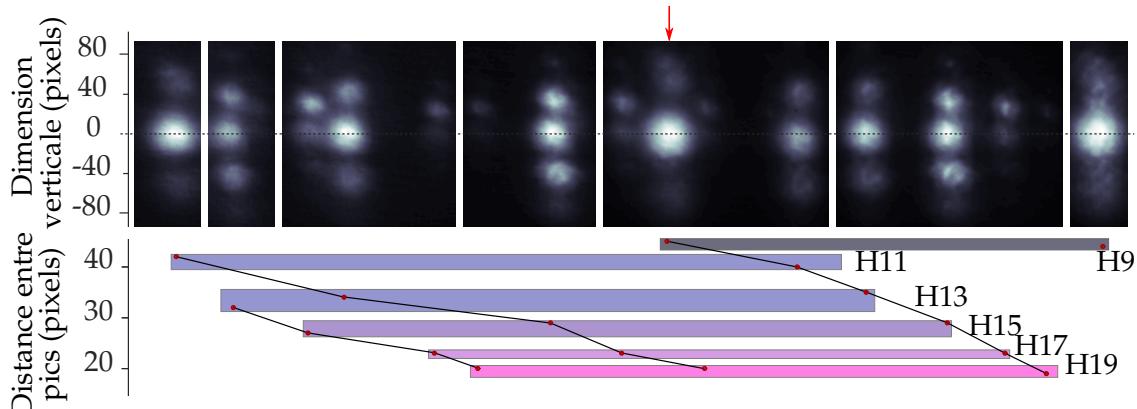


FIGURE 12.5 – Calibration du spectromètre. Un second faisceau infrarouge vient perturber la génération et créer un pic satellite, dont la position dépend de la longueur d'onde. En haut, profil spatial des harmoniques détectées pour différents angles du réseau. En bas, les points rouges représentent la distance entre les deux pics pour les harmoniques correspondantes. À ± 2 pixels près, on retrouve 6 valeurs qui permettent d'identifier 6 harmoniques (rectangles colorés). Les traits noirs relient les ordres de diffraction du réseau. L'identification des ordres harmoniques est expliquée plus bas.

Il reste à identifier quelles sont les 6 harmoniques observées. Pour ce faire, on utilise la formule des réseaux :

$$\sin(\theta_r^q) + \sin(\theta_i) = \frac{m\lambda_q}{d},$$

où θ_r^q et θ_i sont les angles de réflexion et d'incidence, m est l'ordre de diffraction et d est le pas du réseau. La valeur de d donnée par le fournisseur est $1/600 \simeq 1.67 \mu\text{m}$. La figure 12.6 trace l'évolution de θ_r^q pour les harmoniques 9 à 19 (celles plus élevées sont absorbées par le B_4C , voir figure 12.2) pour des valeurs de d autour de $1.67 \mu\text{m}$. Les deux premiers ordres de diffraction sont représentés. On cherche une harmonique singulière qui pourrait être identifiée dans l'expérience. On remarque que l'harmonique 9 de l'ordre 1 est située entre les harmoniques 17 et 19 de l'ordre 2. C'est le seul recouvrement entre les deux premiers ordres de diffraction. L'harmonique 9 est donc facilement identifiable sur la figure 12.5, où elle est pointée par une flèche rouge.

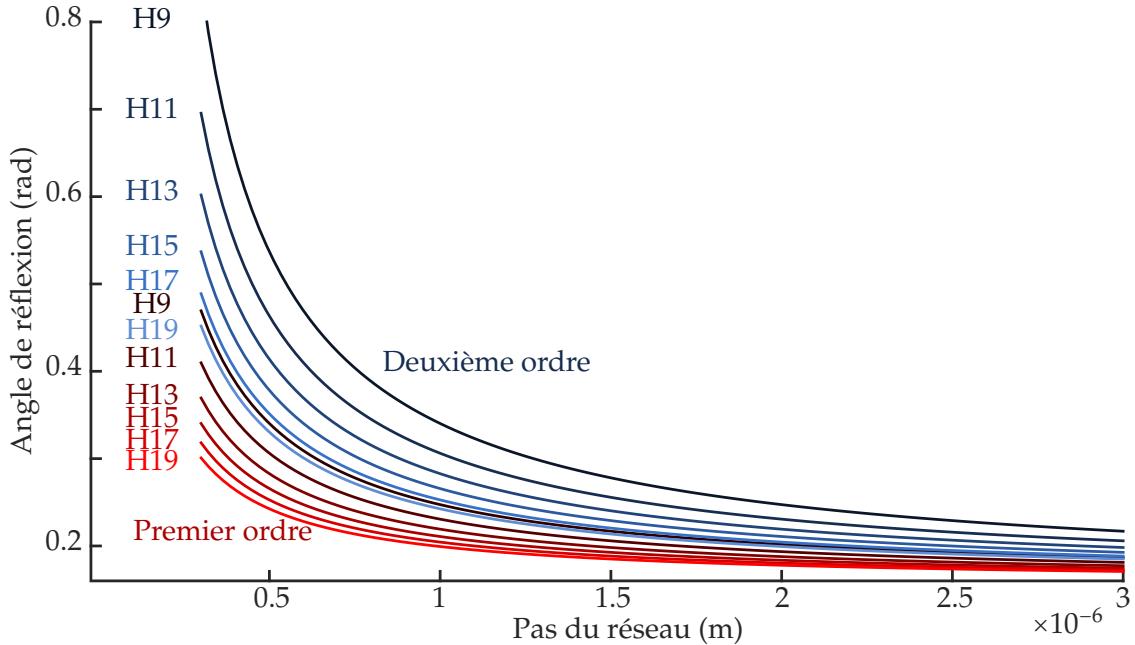


FIGURE 12.6 – Angle de réflexion des harmoniques 9 à 19 en fonction du pas du réseau de diffraction. Les ordres de diffraction 1 et 2 sont représentés.

12.2.3 Résultats

Le spectre étant maintenant calibré, on procède à des mesures de spectres harmoniques. Comme dans les calculs numériques, on varie z_0 pour changer le poids relatif des trajectoires quantiques. La figure 12.7 présente l'évolution du profil des cinq premières harmoniques lorsqu'on balaye z_0 sur 1.2 cm. Notons que la définition de $z_0 = 0$ est ici presque arbitraire : il est très difficile de connaître expérimentalement la véritable valeur de z_0 , on ne peut donc que définir $z_0 = 0$ pour reproduire la simulation (figure 12.1).

On observe des séries d'anneaux très symétriques et assez homogènes, signe que l'on observe bien le profil "spatial-spatial" des harmoniques, et non pas une convolution spatio-spectrale. Pour $z_0 = -0.2$ cm, on observe un unique anneau, mis à part pour l'harmonique 9 où un second anneau est imbriqué. Ce second anneau est probablement dû à une mauvaise sélection par la fente, qui laisse passer une harmonique diffractée au deuxième ordre par le réseau, le deuxième ordre étant particulièrement proche du premier dans cette région (voir figure 12.5). Pour $z_0 = 0$ cm, on voit apparaître un nouvel anneau au centre de l'image. Les calculs théoriques (figure 12.1) montrent un effet similaire à $z_0 = 0$, que nous avons interprété comme une interférence entre les deux trajectoires quantiques. C'est cette particularité nous a amené à définir $z_0 = 0$ à cet endroit. Ensuite, à mesure que z_0 augmente, on voit apparaître un nombre croissant d'anneaux concentriques plus divergents, en accord avec la théorie. Ces anneaux sont dues à la trajectoire longue de la GHOE. Ils

suggèrent la génération de modes de LG de mode $p \neq 0$. Nous allons vérifier ce point en cherchant où ces modes peuvent être produits dans la GHOE.

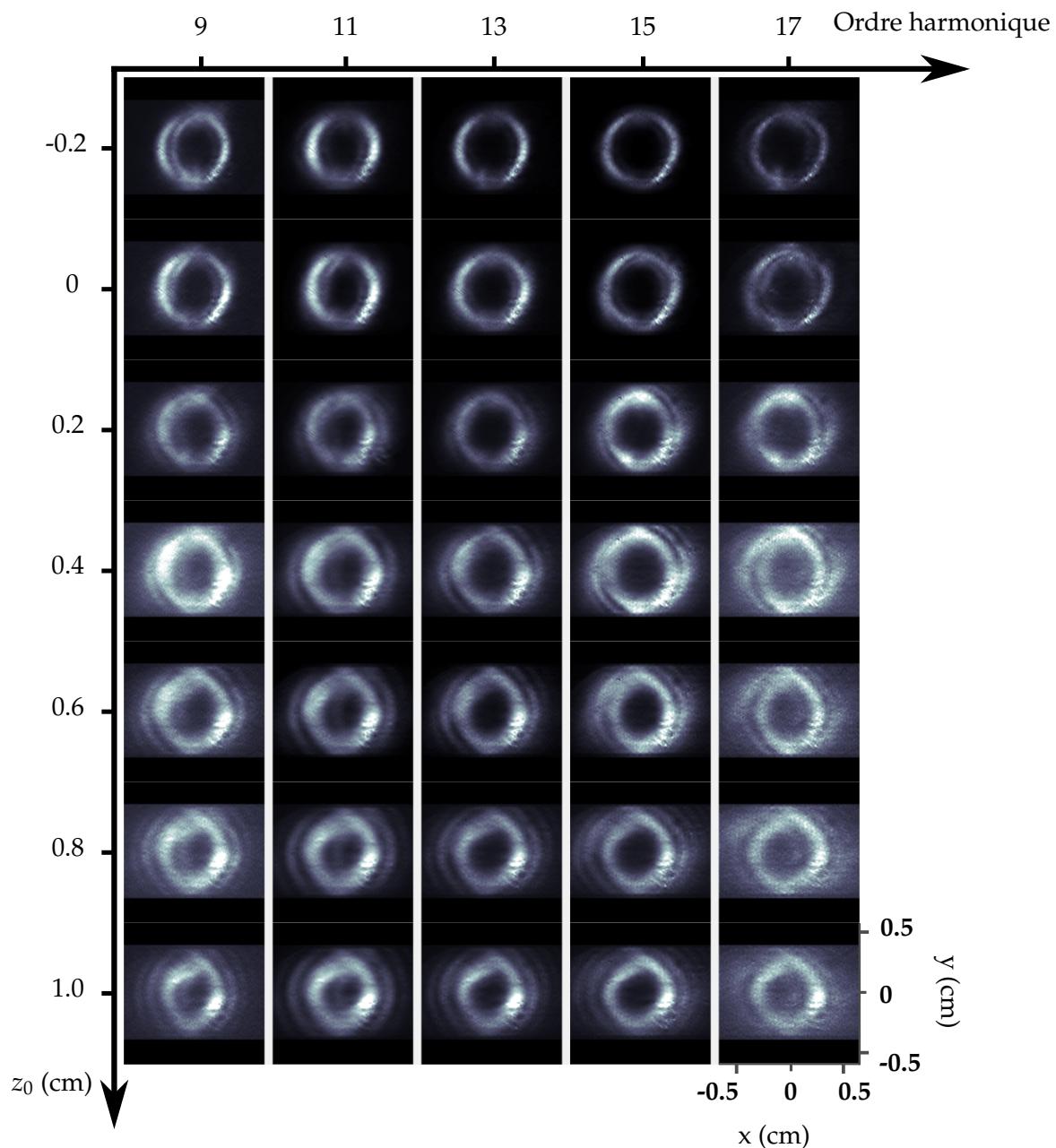


FIGURE 12.7 – Profil d'intensité des harmoniques 9 à 17 (axe horizontal) lorsque la lentille de génération est déplacée sur 1.2 cm (axe vertical). Chaque harmonique est normalisée à 1.

12.3 Interprétation des résultats : le rôle de l'indice radial des modes de Laguerre-Gauss

Rappelons l'expression du champ d'un mode de Laguerre-Gauss d'indice (ℓ, p) :

$$E_{\ell,p}(r, \theta, z) = \frac{C_{\ell,p}}{w(z)} \left(\frac{r\sqrt{2}}{w(z)} \right)^{|\ell|} \exp \left(-\frac{r^2}{w^2(z)} \right) L_p^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) \\ \times \exp(i\ell\theta) \exp \left(-ik \frac{r^2}{2R(z)} \right) \exp(-ikz) \exp(i(2p + |\ell| + 1)\chi(z)), \quad (12.1)$$

12.3.1 Sens physique de l'indice radial

Comme mentionné plus haut, le profil obtenu quand la trajectoire longue domine ressemble à un mode de Laguerre-Gauss de $p \neq 0$. Il est a priori impossible de connaître le contenu modal exact à partir d'une mesure d'intensité : le mode peut être une superposition d'un grand nombre de modes de p différents, ayant chacun une phase et une amplitude inconnues. On peut toutefois chercher d'où ces modes p proviennent dans l'expérience réalisée.

N'étant pas relié à la grandeur physique qu'est le MAO, le sujet de l'indice radial des modes de Laguerre-Gauss a longtemps été délaissé. En général, la présence de modes $p \neq 0$ est indésirable et considérée comme du bruit dans la génération d'un mode $(\ell, p = 0)$ pur. C'est seulement assez récemment que des équipes se sont intéressées à ce paramètre, le nommant par exemple *the forgotten quantum number* [Plick et Krenn, 2015]. [Karimi et al., 2014b] ont réalisés des interférences de Hong-Ou-Mandel, montrant que p était un nombre quantique associé à une observable. L'indice p a été utilisé par [Salakhutdinov et al., 2012] et [Krenn et al., 2014] pour produire des états intriqués de dimensions impressionnantes, et ses propriétés physiques sont étudiées en détail dans [Plick et Krenn, 2015] et [Karimi et al., 2014a]. Enfin, [Mendoza-Hernández et al., 2015] ont montré que les modes de p élevés avaient des propriétés d'auto-régénération similaires à celles d'un faisceau de Bessel. L'auto-régénération signifie que si même si une partie du faisceau est obstruée, le mode se reconstitue au cours de sa propagation, propriété très intéressante pour le transmission d'information.

Il est donc intéressant de chercher à produire et à contrôler les modes p dans l'extrême ultraviolet, au lieu de les voir comme un effet parasite. Pour créer des modes $p \neq 0$, on pourrait modifier directement le mode infrarouge. Cependant, dû à la forte non-linéarité de la GHOE, il est probable que les anneaux extérieurs ne contribuent pas à la génération. Une autre approche est de chercher dans le processus

de GHOE lui-même, une variable permettant d'augmenter le mode radial. Comme dit plus haut, p est un nombre quantique, valeur propre d'un opérateur qui vérifie $\hat{N}|\mathcal{LG}_{(\ell,p)}(r,\theta,z)\rangle = p|\mathcal{LG}_{(\ell,p)}(r,\theta,z)\rangle$. L'expression de cet opérateur est donnée par [Plick et Krenn, 2015] et [Karimi et Santamato, 2012]. On sait que le moment linéaire est relié à la translation, le moment angulaire à la rotation, et ces travaux démontrent que p est lui relié à la *dilatation* selon la coordonnée radiale. Tout effet créant une forme de dilatation radiale du faisceau modifiera donc le contenu en mode p du champ.

Nous avons déjà vu qu'au foyer le faisceau infrarouge est bien décrit par un mode $\mathcal{LG}_{(\ell,p=0)}$ (voir section 9.1.2). Dans la GHOE, on identifie deux effets menant à une modification radiale du champ :

- (i) La non-linéarité de la GHOE : si un processus a une non-linéarité d'ordre n , alors le champ obtenu sera $E_{out} = E_{in}^n$. Un profil Laguerre-Gaussien sera donc modifié en profil plus piqué autour de ses maxima.
- (ii) La phase du moment dipolaire atomique : dans le modèle à trois étapes, l'électron acquiert une phase au cours de sa propagation qui dépend de l'intensité infrarouge locale. Le rayonnement émis présente donc une phase non uniforme spatialement. Nous avons vu en partie 1.3.2 que cette phase est approximativement linéaire avec l'intensité : $\phi^{at}(r,\theta) = \alpha_{traj} I_{IR}(r,\theta)$, où α_{traj} est un coefficient de proportionnalité dépendant de la trajectoire quantique en question. Ici, $I_{IR}(r,\theta)$ est un mode de Laguerre-Gauss. Cette phase spatiale peut donc modifier le mode et créer une forme de dilatation.

Nous allons étudier ces deux effets en effectuant des simulations numériques.

12.3.2 Étude du contenu modal du champ par un modèle simple de la GHOE

Pour étudier ces effets, une description simple du processus est suffisante. On ne prendra pas en compte les effets liés à la propagation du champ ni les effets de dispersion et de déplétion dans le milieu. On considère donc un plan d'atomes infiniment fin placé en $z = 0$. On se place dans les conditions expérimentales pour calculer la propagation du champ infrarouge jusqu'au foyer, et on obtient le champ déjà présenté en figure 9.7. On utilise ensuite la formule ADK [Ammosov et al., 1986] et le modèle SFA [Lewenstein et al., 1994] pour calculer le dipôle harmonique qui donne directement le champ émis. Les deux effets mentionnés plus haut sont alors simples à identifier : la non-linéarité est contrôlée par l'intensité du champ infrarouge, tandis que la phase atomique varie à la fois avec l'intensité et avec la valeur de α_{traj} , qui dépend de la trajectoire considérée.

Trajectoire courte Commençons par sélectionner uniquement la trajectoire courte de la GHOE, ce qui est réalisé expérimentalement en choisissant la position du foyer en amont du jet. Pour cette trajectoire, α_{courte} est de l'ordre de $-1 \times 10^{-14} \text{ cm/W}$. Pour des intensités crêtes de l'ordre $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}$, on aura un déphasage de l'ordre du radian entre le centre et le bord de l'anneau. C'est une courbure relativement faible. La figure 12.8 (a) présente le champ harmonique obtenu en $z = 0$ pour l'harmonique 19.

On voit bien l'effet de ϕ^{at} sur la phase spatiale, avec une légère courbure le long de l'anneau. On effectue ensuite une décomposition en modes de Laguerre-Gauss de ce champ, grâce à la formule 9.1, en choisissant $w_0 = r_{max} \sqrt{2/|\ell_q|}$ (équation 4.41). Les résultats sont présentés sur le panneau (b) de la figure 12.8. Le champ est composé à 98,9% du mode $(\ell, p) = (19, 0)$. De manière surprenante, ce mode est encore plus pur que le champ infrarouge utilisé pour le générer. C'est un effet de la non-linéarité du processus, qui ne fait contribuer que les parties les plus intenses du faisceau infrarouge et gomme les reliquats dus au vignetage et aux imperfections de la lame de phase. En conclusion, on voit que l'effet (i) et l'effet (ii) avec une valeur faible de α_{traj} ne perturbent aucunement le contenu du mode et ne sont pas responsables des anneaux observés en champ lointain. On peut illustrer ce point en propageant numériquement ce champ jusqu'au détecteur, ce qui est montré sur la figure 12.8 (c). On observe bien un anneau unique.

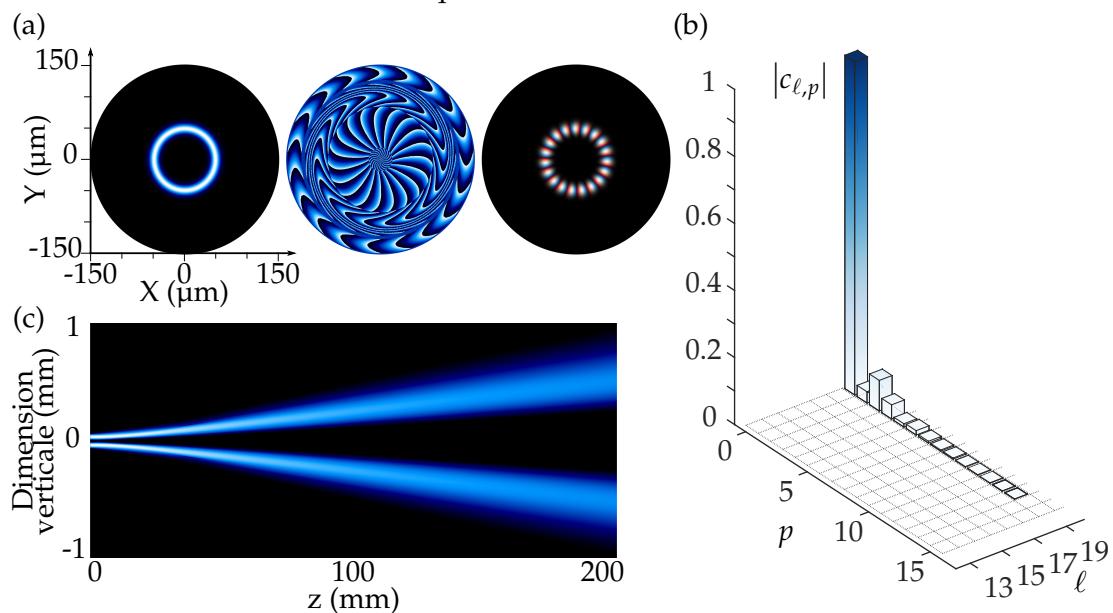


FIGURE 12.8 – Profil de l'harmonique 19 généré par la trajectoire courte. (a) Champ au foyer. De gauche à droite, intensité spatiale, phase spatiale, et représentation mixte où la couleur donne la phase et la luminosité l'intensité. (b) Module des coefficients de la décomposition du champ sur la base de Laguerre-Gauss. Les coefficients de module inférieur à 1×10^{-4} sont ignorés. (c) Intensité en fonction de z obtenue par propagation du champ présenté en (a).

Trajectoire longue Effectuons maintenant le même calcul dans le cas de la trajectoire longue. La figure 12.9 présente les résultats obtenus. Dans ce cas, $\alpha_{longue} \approx -20 \times 10^{-14} \text{ cm/W}$, valeur 20 fois plus élevée que pour la trajectoire courte. Comme on le voit sur la phase spatiale, la courbure de phase est ici beaucoup plus importante. Quand on effectue la décomposition sur la base de Laguerre-Gauss, on obtient une superposition d'un assez grand nombre de modes ayant $\ell_{19} = 19$ et p allant de 0 à ≈ 30 . Le mode $(19,0)$ domine toujours, mais ne compte que pour 52% de l'émission¹.

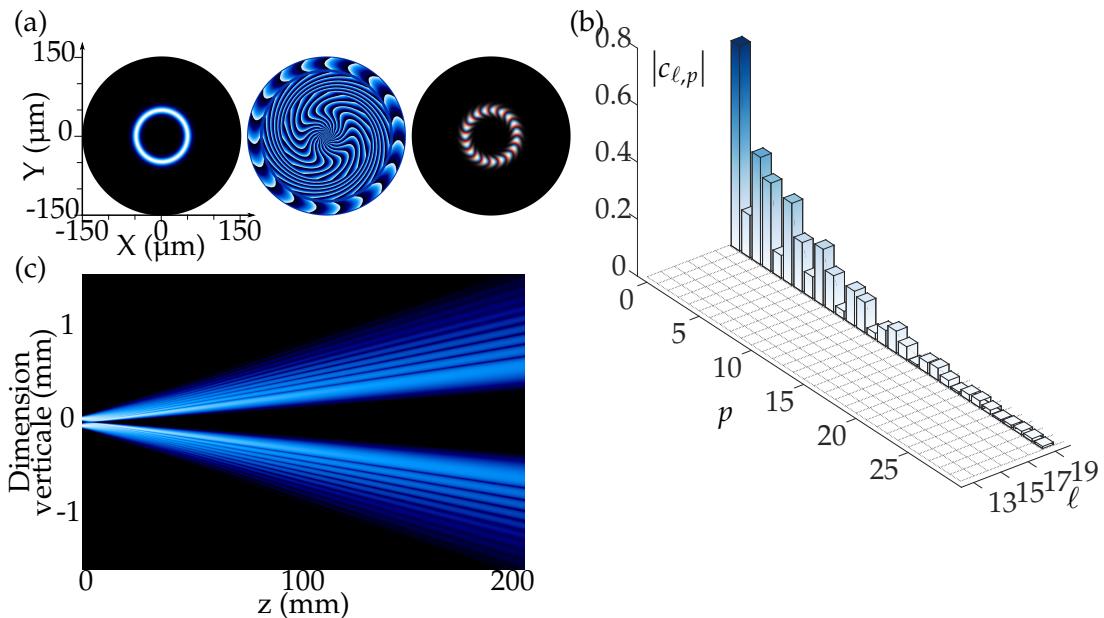


FIGURE 12.9 – Profil de l'harmonique 19 généré par la trajectoire longue. (a) Champ au foyer. De gauche à droite, intensité spatiale, phase spatiale, et représentation mixte où la couleur donne la phase et la luminosité l'intensité. (b) Module des coefficients de la décomposition du champ sur la base de Laguerre-Gauss. Les coefficients de module inférieur à 1×10^{-4} sont ignorés. (c) Intensité en fonction de z obtenue par propagation du champ présenté en (a).

Comme le montre le calcul de propagation, en champ lointain ces modes interfèrent et créent une série d'anneaux concentriques similaires à ceux observés expérimentalement. Au foyer, les coefficients des différents modes sont tels que l'intensité ne présente qu'un seul anneau. Puisqu'on a des modes, les coefficients de la décomposition ne changent pas au cours de la propagation, mais l'intensité est modifiée. Cela signifie que la phase relative entre les différents modes de Laguerre-Gauss évolue au cours de la propagation. En regardant l'expression des modes de Laguerre-Gauss (équation 12.1), on voit que le seul terme responsable est la phase de Gouy, qui s'écrit :

$$\psi_{\ell,p}(z) = (2p + |\ell| + 1) \arctan \frac{z}{z_R}.$$

1. La figure 12.9 (b) donne les coefficients $|c_{\ell,p}|$. La normalisation du champ s'écrit $\sum_{\ell,p} |c_{\ell,p}|^2 = 1$, c'est donc $|c_{\ell,p}|^2$ qui donne la contribution du mode (ℓ,p) en pourcentage.

Pour $z \gg z_R$, le mode (ℓ, p) a donc acquis une phase $(2p + |\ell| + 1)\frac{\pi}{2}$, soit une différence de π avec les modes $p - 1$ et $p + 1$.

En conclusion, nous avons relié la présence de modes p dans la GHOE à la phase $\phi^{at} = \alpha_{traj} I_{IR}$. Cette phase dépend à la fois de la trajectoire considérée et de l'intensité infrarouge. L'intensité fournit donc un paramètre d'ajustement supplémentaire. La figure 12.10 présente l'évolution du contenu modal pour chaque trajectoire, lorsque l'intensité infrarouge varie entre 1 et $2.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

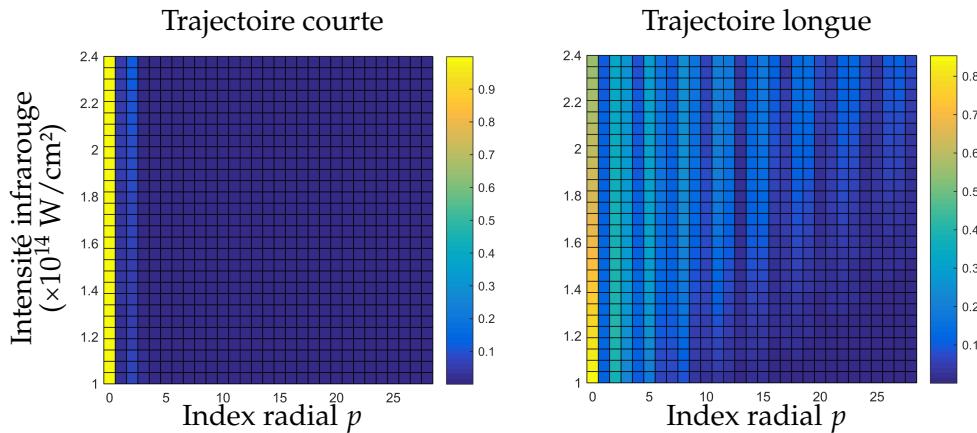


FIGURE 12.10 – Évolution du contenu modal avec l'intensité infrarouge pour les deux premières trajectoires quantiques.

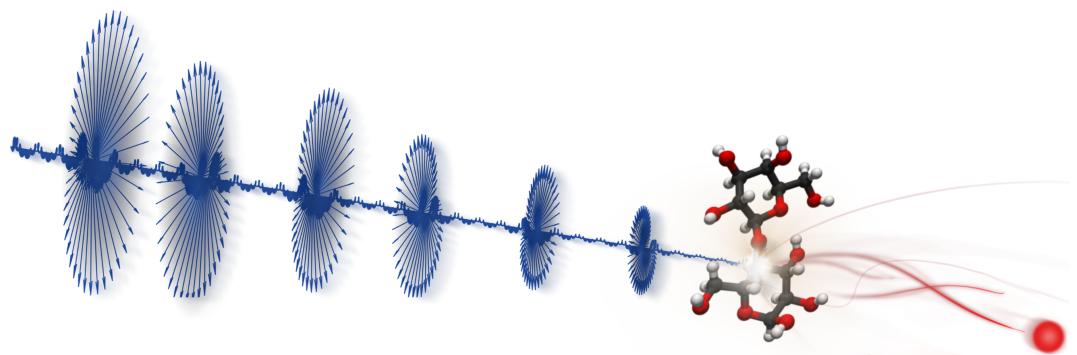
Pour la trajectoire courte, l'intensité n'a aucune influence sur le contenu modal, à cause de la faible valeur de α_{traj} . Au contraire, le nombre de modes constituant le champ émis par la trajectoire longue passe de $\simeq 8$ à plus de 30 sur cette gamme d'intensité.

Conclusion de la partie III

Nous avons détaillé dans ce chapitre comment générer des harmoniques d'ordre élevé à partir d'un faisceau de Laguerre-Gauss. Nous avons mis en évidence les difficultés supplémentaires et les différences par rapport au cas Gaussien habituel. Grâce à des calculs numériques, nous avons démontré qu'une simple observation de l'intensité harmonique en champ lointain permet de caractériser le moment angulaire orbital porté par le rayonnement. Dans notre cas, nous avons pu vérifier la conservation du moment angulaire orbital dans la GHOE. Nous avons ensuite réalisé des simulations numériques SFA, qui ont mis en évidence que même en prenant en compte les effets de propagation et d'accord de phase, les résultats obtenus sont inchangés. Elles montrent également l'importance des trajectoires quantiques dans le processus. Ces trajectoires ont été observées expérimentalement et reliées à l'indice radial des modes de Laguerre-Gauss. Enfin, nous avons mesuré le profil spatio-temporel du train d'impulsions attosecondes et démontré qu'il a la forme d'un ressort optique.

QUATRIÈME PARTIE

POLARISATION CIRCULAIRE, MOLÉCULES CHIRALES ET HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ



DÉMONSTRATIONS DE LA PARTIE I

A.1 Invariance de l'équation de Lagrange par changement de coordonnées

Nous démontrons ici l'équation 3.4. L'espace des configurations est décrit par q_j , $j \in [1, 3N]$, qui s'écrivent en fonction des coordonnées cartésiennes x_i et du temps :

$$\forall j, q_j = q_j(x_1, \dots, x_N, t) \text{ et inversement, } \forall i, x_i = x_i(q_1, \dots, q_N, t). \quad (\text{A.1})$$

L'équation de Lagrange s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0, \quad (\text{A.2})$$

Réécrivons A.2 en fonction des q_j . On a :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j \frac{\partial L}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial \dot{x}_i} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial \dot{x}_i}. \quad (\text{A.3})$$

q_j ne dépend que de x_i et t , donc $\partial q_j / \partial \dot{x}_i = 0$ et le premier terme s'annule. De plus,

$$\dot{q}_j = \sum_i \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \dot{x}_i + \frac{\partial q_j}{\partial t}, \text{ donc } \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial q_j}{\partial x_i}. \quad (\text{A.4})$$

A.3 donne donc :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{\partial q_j}{\partial x_i}. \quad (\text{A.5})$$

L'équation de Lagrange en coordonnées cartésiennes comprend la dérivée temporelle de cette expression, qui s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial q_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$= \sum_j \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \left(\sum_k \frac{\partial^2 q_j}{\partial x_i \partial x_k} \dot{x}_k + \frac{\partial^2 q_j}{\partial x_i \partial t} \right). \quad (\text{A.7})$$

Par ailleurs, le second terme de l'équation de Lagrange s'écrit :

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \sum_j \frac{\partial L}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial x_i} \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_j \frac{\partial L}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \left(\sum_k \frac{\partial^2 q_j}{\partial x_i \partial x_k} \dot{x}_k + \frac{\partial^2 q_j}{\partial x_i \partial t} \right), \quad (\text{A.9})$$

où on a utilisé A.4. On connaît maintenant tous les termes de l'équation de Lagrange en fonction des q_j , et en les soustrayant un terme s'annule, ce qui donne :

$$\sum_j \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} \right) \frac{\partial q_j}{\partial x_i} = 0. \quad (\text{A.10})$$

$\frac{\partial q_j}{\partial x_i}$ est non singulière puisque son inverse est $\frac{\partial x_i}{\partial q_j}$, une quantité finie. Comme les q_j sont tous indépendants, on obtient l'équation de Lagrange en coordonnées généralisées :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (\text{A.11})$$

Nous avons donc démontré que l'équation de Lagrange est invariante par changement des coordonnées utilisées pour décrire le système, ce qui en fait une formulation très pratique.

A.2 Composantes longitudinale et transverse du moment angulaire classique

On démontre ici les relations 6.4 puis 6.5, expressions des composantes longitudinale et transverse de J en électromagnétisme classique.

Composante longitudinale

On considère le système lumière+particules. La contribution de $E_{||}$ au moment angulaire du système s'écrit :

$$\begin{aligned} J_{||} &= \int \epsilon_0 \mathbf{r} \times (E_{||} \times \mathbf{B}) d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_0 \int \mathbf{r} \times (E_{||} \times [\nabla \times \mathbf{A}_{\perp}]) d\mathbf{r}, \text{ où on a utilisé 4.27} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Écrivons la n -ième composante de $\mathbf{r} \times (E_{||} \times [\nabla \times \mathbf{A}_{\perp}])$. On utilise la convention d'écriture où une somme sur les indices indice répétés est implicite. Tout d'abord,

$$(E_{||} \times [\nabla \times \mathbf{A}_{\perp}])_n = (E_i \nabla_n A_i - E_i \nabla_i A_n) \quad (\text{A.13})$$

On utilise ensuite le symbole de Levi-Civita ϵ_{lmn} , défini par

$$\epsilon_{lmn} = \begin{cases} 0, & \text{si un des trois indices apparaît plus d'une fois} \\ 1, & \text{si } l,m,n \text{ est une permutation paire de 1,2,3} \\ -1, & \text{si } l,m,n \text{ est une permutation impaire de 1,2,3} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

On écrit le produit vectoriel comme :

$$r \times (E_{||} \times [\nabla \times \mathbf{A}_{\perp}])_l = \epsilon_{lmn} r_m (E_i \nabla_n A_i - E_i \nabla_i A_n) \quad (\text{A.15})$$

$$= \epsilon_{lmn} r_m E_i \nabla_n A_i - \epsilon_{lmn} E_i \nabla_i (r_m A_n) + \epsilon_{lmn} E_i \nabla_i (r_m) A_n. \quad (\text{A.16})$$

On a $\nabla_i(r_m) = \delta_{im}$, donc

$$\mathbf{r} \times (\mathbf{E}_\parallel \times [\nabla \times \mathbf{A}_\perp])_l = E_i \epsilon_{lmn} r_m \nabla_n A_i - E_i \nabla_i \epsilon_{lmn} (r_m A_n) + \epsilon_{lmn} E_m A_n. \quad (\text{A.17})$$

On repasse en notation vectorielle et on obtient :

$$\mathbf{J}_\parallel = \epsilon_0 \int \left(\sum_{i=x,y,z} E_\parallel^i (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i - (\mathbf{E}_\parallel \cdot \nabla) (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) + \mathbf{E}_\parallel \times \mathbf{A}_\perp \right) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.18})$$

On intègre ensuite le deuxième de cette relation par partie :

$$\int (\mathbf{E}_\parallel \cdot \nabla) (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) d\mathbf{r} = \int -(\nabla \cdot \mathbf{E}_\parallel) (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) d\mathbf{r} + \oint_{\partial V} \mathbf{E}_\parallel (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) dS \quad (\text{A.19})$$

L'intégrale de surface s'annule si \mathbf{E} tend vers zéro suffisamment rapidement. De plus, l'équation de Maxwell-Gauss donne $(\nabla \cdot \mathbf{E}_\parallel) = \rho/\epsilon_0$. On réécrit maintenant l'équation A.18 en remplaçant \mathbf{E}_\parallel par $-\nabla\Phi$, où Φ est le potentiel vecteur dans la jauge de Coulomb.

$$\mathbf{J}_\parallel = \int \left[-\epsilon_0 \sum_{i=x,y,z} (\nabla^i \Phi) (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i + \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) - \epsilon_0 (\nabla \Phi) \times \mathbf{A}_\perp \right] d\mathbf{r} \quad (\text{A.20})$$

Montrons maintenant que le premier et le dernier terme de cette expression s'annulent. En les intégrant par partie et en considérant les intégrales de surface nulles, on obtient :

$$\int \left[\sum_{i=x,y,z} (\nabla^i \Phi) (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i + (\nabla \Phi) \times \mathbf{A}_\perp \right] d\mathbf{r} = \int \left[\sum_{i=x,y,z} \Phi \nabla^i (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i + \Phi (\nabla \times \mathbf{A}_\perp) \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{A.21})$$

De plus (Complément B_I de [Cohen-Tannoudji et al., 1997]),

$$\sum_{i=x,y,z} \Phi \nabla^i (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i = \Phi (\mathbf{r} \times \nabla) (\nabla \cdot \mathbf{A}_\perp) - \Phi (\nabla \times \mathbf{A}_\perp) \quad (\text{A.22})$$

Dans la jauge de Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A}_\perp = 0$, donc le premier terme est nul. Le second s'annule avec le dernier terme de A.21. Il ne reste donc qu'un terme à A.20 :

$$\mathbf{J}_\parallel = \int \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{A}_\perp) d\mathbf{r} \quad (\text{A.23})$$

\mathbf{A}_\perp est invariant par transformation de jauge (voir I.B.4 de [Cohen-Tannoudji et al., 1997]), donc l'expression A.23 l'est aussi.

Composante transverse

Le calcul réalisé pour la composante longitudinale est valable en remplaçant \mathbf{E}_\parallel par \mathbf{E}_\perp . On a de plus $\nabla \cdot \mathbf{E}_\perp = 0$, donc l'intégration par partie A.19 donne zéro.

On obtient donc simplement

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_\perp &= \int \epsilon_0 \mathbf{r} \times (\mathbf{E}_\perp \times \mathbf{B}) d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_0 \int \left[\sum_{i=x,y,z} \mathbf{E}_\perp^i (\mathbf{r} \times \nabla) A_\perp^i + \mathbf{E}_\perp \times \mathbf{A}_\perp \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

BIBLIOGRAPHIE

- Allen L, Beijersbergen MW, Spreeuw RJC, et Woerdman JP. *Orbital angular momentum of light and the transformation of laguerre-gaussian laser modes*. Phys. Rev. A **45**, 8185–8189 (1992). [Cité pages 3, 48, et 49.]
- Ammosov M, Delone N, et Krainov V. *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*. Soviet Physics - JETP **64**, 1191–4 (1986). [Cité pages 104 et 121.]
- Arora RK et Lu Z. *Graphical study of laguerre-gaussian beam modes*. IEE Proceedings - Microwaves, Antennas and Propagation **141**, 145–150 (1994). [Cité page 45.]
- Ashkin A. *Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers*. Proceedings of the National Academy of Sciences **94**, 4853–4860 (1997). [Cité page 4.]
- Aspect A et Grangier P. *Optique quantique 2 : Photons*. École polytechnique, Département de physique (2005). [Cité pages 62 et 63.]
- Aspect A, Grangier P, et Roger G. *Experimental realization of einstein-podolsky-rosen-bohm Gedankenexperiment : A new violation of bell's inequalities*. Phys. Rev. Lett. **49**, 91–94 (1982). [Cité page 3.]
- Auguste T, Gobert O, Ruchon T, et Quere F. *Attosecond lighthouses in gases : A theoretical and numerical study*. Phys. Rev. A **93**, 033825 (2016). [Cité page 104.]
- Babiker M, Bennett C, Andrews D, et Romero LD. *Orbital angular momentum exchange in the interaction of twisted light with molecules*. Physical review letters **89**, 143601 (2002). [Cité page 73.]
- Balcou P, Salieres P, L'Huillier A, et Lewenstein M. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Physical Review A **55**, 3204 (1997). [Cité pages 20 et 21.]
- Barnett SM, Allen L, Cameron RP, Gilson CR, Padgett MJ, Speirs FC, et Yao AM. *On the natures of the spin and orbital parts of optical angular momentum*. Journal of Optics **18**, 064004 (2016). [Cité page 3.]
- Barron LD. *Molecular light scattering and optical activity*. Cambridge University Press (2004). [Cité page 71.]
- Bazhenov VY. *Laser beams with screw dislocations in their wavefronts*. Jopt Lett **52**, 429–431 (1990). [Cité page 86.]
- Beaulieu S, Ferré A, Géneaux R, Canonge R, Descamps D, Fabre B, Fedorov N, Legare F, Petit S, Ruchon T, Blanchet V, Mairesse Y, et Pons B. *Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules*. New Journal of Physics **18** (2016). [Cité page 5.]
- Beijersbergen M, Allen L, van der Veen H, et Woerdman J. *Astigmatic laser mode converters and transfer of orbital angular momentum*. Optics Communications **96**, 123 – 132 (1993). [Cité page 82.]
- Beijersbergen M, Coerwinkel R, Kristensen M, et Woerdman J. *Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate*. Optics Communications **112**, 321 – 327 (1994). [Cité pages 83, 84, et 85.]
- Berestetskii V, Lifshitz E, et Pitaevski L. *Quantum Electrodynamics*. vol. 4 of Course of Theoretical Physics. Butterworth-Heinemann (1982). ISBN 9780750633710. [Cité pages 2 et 72.]
- Berkhout GC et Beijersbergen MW. *Method for probing the orbital angular momentum of optical vortices in electromagnetic waves from astronomical objects*. Physical review letters **101**, 100801 (2008). [Cité page 86.]
- Bertrand J, Wörner H, Bandulet HC, Bisson E, Spanner M, Kieffer JC, Villeneuve D, et Corkum P. *Ultrahigh-order wave mixing in noncollinear high harmonic generation*. Physical Review Letters **106**, 023001 (2011). [Cité page 116.]

- Beth RA. *Mechanical detection and measurement of the angular momentum of light*. Phys. Rev. **50**, 115–125 (1936). [Cité pages 2, 38, et 40.]
- Bohr N. *On the constitution of atoms and molecules*. Philosophical Magazine **26**, 1–25 (1913). [Cité page 2.]
- Bonner WA. *Parity violation and the evolution of biomolecular homochirality*. Chirality **12**, 114–126 (2000). [Cité page 53.]
- Borges C, Hor-Meyll M, Huguenin J, et Khouri A. *Bell-like inequality for the spin-orbit separability of a laser beam*. Physical Review A **82**, 033833 (2010). [Cité page 4.]
- Born M et Wolf E. *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, 7th edition (1999). [Cité page 97.]
- Bose SN. *Plancks gesetz und lichtquantenhypothese*. Zeitschrift fur Physik **26**, 178–181 (1924). [Cité page 2.]
- Boutu W, Haessler S, Merdji H, Breger P, Waters G, Stankiewicz M, Frasinski LJ, Taieb R, Caillat J, Maquet A, Monchicourt P, Carre B, et Salieres P. *Coherent control of attosecond emission from aligned molecules*. Nat Phys **4**, 545–549 (2008). [Cité page 108.]
- Camper A. *Spectroscopie de phase multi-dimensionnelle de l'émission attoseconde moléculaire*. Thèses, Université Paris Sud, (2014). URL <http://www.theses.fr/2014PA112024>. [Cité page 104.]
- Camper A, Ruchon T, Gauthier D, Gobert O, Salieres P, Carré B, et Auguste T. *High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element*. Phys. Rev. A **89**, 043843 (2014). [Cité page 104.]
- Cohen-Tannoudji C, Diu B, et Laloë F. *Mécanique quantique*. Hermann (1973). [Cité pages 57, 61, et 72.]
- Cohen-Tannoudji C, Dupont-Roc J, et Grynberg G. *Photons and Atoms : Introduction to Quantum Electrodynamics* (Wiley Professional). Wiley-VCH (1997). ISBN 0471184330. [Cité page 129.]
- Corkum PB. *Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993). [Cité page 11.]
- Courtial J, Dholakia K, Allen L, et Padgett MJ. *Second-harmonic generation and the conservation of orbital angular momentum with high-order laguerre-gaussian modes*. Phys. Rev. A **56**, 4193–4196 (1997). [Cité page 6.]
- Davis LW. *Theory of electromagnetic beams*. Phys. Rev. A **19**, 1177–1179 (1979). [Cité page 42.]
- Delannoy G, Emile O, et Le Floch A. *Direct observation of a photon spin-induced constant acceleration in macroscopic systems*. Applied Physics Letters **86** :081109 (2005). [Cité page 38.]
- Dholakia K, Simpson NB, Padgett MJ, et Allen L. *Second-harmonic generation and the orbital angular momentum of light*. Phys. Rev. A **54**, 3742 (1996). [Cité page 87.]
- Dinu LC, Muller HG, Kazamias S, Mullot G, Augé F, Balcou P, Paul PM, Kovačev M, Breger P, et Agostini P. *Measurement of the subcycle timing of attosecond xuv bursts in high-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **91**, 063901 (2003). [Cité page 18.]
- Dirac PAM. *The principles of quantum mechanics*. Oxford university press (1981). [Cité page 2.]
- Diveki Z. *Generation and Application of Attosecond Pulses*. Thèses, Université Paris 11, (2011). URL <http://www.theses.fr/2011PA112290>. [Cité page 18.]
- Diveki Z, Camper A, Haessler S, Auguste T, Ruchon T, Carré B, Salieres P, Guichard R, Caillat J, Maquet A, et al. *Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in n2*. New Journal of Physics **14**, 023062 (2012). [Cité page 108.]
- Diveki Z, Guichard R, Caillat J, Camper A, Haessler S, Auguste T, Ruchon T, Carré B, Maquet A, Taieb R, et al. *Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in n 2*. Chemical Physics **414**, 121–129 (2013). [Cité page 108.]
- Einstein A. *Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt*. Annalen der physik **17**, 132–148 (1905). [Cité page 2.]

- Einstein A. *Über die entwicklung unserer anschauungen über das wesen und die konstitution der strahlung.* Physikalische Zeitschrift **10**, 817–825 (1909). [Cité page 2.]
- Farkas G et Tóth C. *Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases.* Physics Letters A **168**, 447–450 (1992). [Cité page 6.]
- Ferray M, l'Huillier A, Li X, Lompre L, Mainfray G, et Manus C. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **21**, L31 (1988). [Cité pages 6 et 11.]
- Franke-Arnold S, Barnett SM, Yao E, Leach J, Courtial J, et Padgett M. *Uncertainty principle for angular position and angular momentum.* New Journal of Physics **6**, 103 (2004). [Cité pages 87 et 100.]
- Fürhapter S, Jesacher A, Bernet S, et Ritsch-Marte M. *Spiral interferometry.* Opt. Lett. **30**, 1953–1955 (2005). [Cité page 4.]
- Garcia GA, Nahon L, Lebech M, Houver JC, Dowek D, et Powis I. *Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor.* The Journal of Chemical Physics **119**, 8781–8784 (2003). [Cité page 5.]
- Gariepy G, Leach J, Kim KT, Hammond, T. J, Frumker E, Boyd RW, et Corkum, P. B. *Creating high-harmonic beams with controlled orbital angular momentum.* Phys. Rev. Lett. **113**, 153901 (2014). [Cité pages 95 et 96.]
- Gerlach W et Stern O. *Das magnetische Moment des Silberatoms.* Zeitschrift fur Physik **9**, 353–355 (1922). [Cité page 2.]
- Ghai DP, Senthilkumaran P, et Sirohi R. *Single-slit diffraction of an optical beam with phase singularity.* Optics and Lasers in Engineering **47**, 123–126 (2009). [Cité page 86.]
- Goldstein H, Poole CP, et Safko JL. *Classical mechanics.* Addison-Wesley, 3rd edition (2001). [Cité page 34.]
- Goodman JW. *Introduction to Fourier optics.* Roberts, Englewood (Colorado) (2005). ISBN 0-9747077-2-4. [Cité page 24.]
- Götte JB et Barnett SM. Quantum formulation of angle and orbital angular momentum. In *The Angular Momentum of Light.* Cambridge University Press, (2012). [Cité page 87.]
- Gruson V. *Polarimétrie harmonique et spectroscopie de photoionisation attoseconde.* Thèses, Université Paris-Saclay, (2015). URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01325226>. [Cité pages 12 et 13.]
- Guizar-Sicairos M et Gutiérrez-Vega JC. *Computation of quasi-discrete hankel transforms of integer order for propagating optical wave fields.* J. Opt. Soc. Am. A **21**, 53–58 (2004). [Cité page 98.]
- Haessler S, Strelkov V, Bom LE, Khokhlova M, Gobert O, Hergott JF, Lepetit F, Perdrix M, Ozaki T, et Salieres P. *Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation.* New Journal of Physics **15**, 013051 (2013). [Cité page 108.]
- He H, Friese M, Heckenberg N, et Rubinsztein-Dunlop H. *Direct observation of transfer of angular momentum to absorptive particles from a laser beam with a phase singularity.* Physical Review Letters **75**, 826 (1995). [Cité pages 50 et 75.]
- Hecht E. *Optics (4th Edition).* Addison Wesley, 4 edition (2001). ISBN 0805385665. [Cité page 37.]
- Hell SW et Wichmann J. *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission : stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy.* Optics letters **19**, 780–782 (1994). [Cité page 4.]
- Henke B, Gullikson E, et Davis J. *X-ray interactions : Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at e = 50-30,000 ev, z = 1-92.* Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 – 342 (1993). [Cité pages 25 et 26.]
- Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider GA, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, et Krausz F. *Attosecond metrology.* Nature **414**, 509–513 (2001). [Cité page 6.]
- Hernández-García C, Picón A, San Román J, et Plaja L. *Attosecond extreme ultraviolet vortices from high-order harmonic generation.* Phys. Rev. Lett. **111**, 083602 (2013). [Cité pages 95, 111, et 112.]

- Hickmann J, Fonseca E, Soares W, et Chávez-Cerda S. *Unveiling a truncated optical lattice associated with a triangular aperture using light's orbital angular momentum*. Physical review letters **105**, 053904 (2010). [Cité page 87.]
- Hund F. *Zur deutung einiger erscheinungen in den molekelspektren" [on the interpretation of some phenomena in molecular spectra]*. Zeitschrift für Physik, **36**, 657–674 (1926). [Cité page 2.]
- Jackson JD. *Classical electrodynamics*. Wiley (1999). [Cité page 37.]
- Joffre M. Lasers femtosecondes : principes et applications en physique, chimie et biologie. Cours d'Ecole Doctorale, (2006). URL <https://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Manuel.Joffre/femto/>. [Cité page 17.]
- Karimi E et Santamato E. *Radial coherent and intelligent states of paraxial wave equation*. Opt. Lett. **37**, 2484–2486 (2012). [Cité page 121.]
- Karimi E, Boyd RW, de la Hoz P, de Guise H, Řeháček J, Hradil Z, Aiello A, Leuchs G, et Sánchez-Soto LL. *Radial quantum number of laguerre-gauss modes*. Phys. Rev. A **89**, 063813 (2014)a. [Cité page 120.]
- Karimi E, Giovannini D, Bolduc E, Bent N, Miatto FM, Padgett MJ, et Boyd RW. *Exploring the quantum nature of the radial degree of freedom of a photon via hong-ou-mandel interference*. Phys. Rev. A **89**, 013829 (2014)b. [Cité page 120.]
- Kazamias S et Balcou P. *Intrinsic chirp of attosecond pulses : Single-atom model versus experiment*. Phys. Rev. A **69**, 063416 (2004). [Cité page 18.]
- Kazamias S, Douillet D, Weihe F, Valentin C, Rousse A, Sebban S, Grillon G, Augé F, Hulin D, et Balcou P. *Global optimization of high harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **90**, 193901 (2003). [Cité page 20.]
- Keldysh L. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **47** (1964). [Cité page 12.]
- Kita T, Harada T, Nakano N, et Kuroda H. *Mechanically ruled aberration-corrected concave gratings for a flat-field grazing-incidence spectrograph*. Appl. Opt. **22**, 512–513 (1983). [Cité pages 26 et 91.]
- Krenn M, Huber M, Fickler R, Lapkiewicz R, Ramelow S, et Zeilinger A. *Generation and confirmation of a (100×100)-dimensional entangled quantum system*. Proceedings of the National Academy of Sciences **111**, 6243–6247 (2014). [Cité page 120.]
- Kuchiev MY. *Atomic antenna*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **45**, 404 (1987). [Cité page 11.]
- Lax M, Louisell WH, et McKnight WB. *From maxwell to paraxial wave optics*. Phys. Rev. A **11**, 1365–1370 (1975). [Cité pages 42 et 46.]
- Leach J, Yao E, et Padgett MJ. *Observation of the vortex structure of a non-integer vortex beam*. New Journal of Physics **6**, 71 (2004). [Cité page 84.]
- Leach J, Keen S, Padgett MJ, Saunter C, et Love GD. *Direct measurement of the skew angle of the poynting vector in a helically phased beam*. Opt. Express **14**, 11919–11924 (2006). [Cité page 49.]
- Leach J, Jack B, Romero J, Jha AK, Yao AM, Franke-Arnold S, Ireland DG, Boyd RW, Barnett SM, et Padgett MJ. *Quantum correlations in optical angle-orbital angular momentum variables*. Science **329**, 662–665 (2010). [Cité pages 4 et 87.]
- Leader E et Lorcé C. *The angular momentum controversy : What's it all about and does it matter ?* Physics Reports **541**, 163 – 248 (2014). [Cité page 3.]
- Lenstra D et Mandel L. *Angular momentum of the quantized electromagnetic field with periodic boundary conditions*. Phys. Rev. A **26**, 3428–3437 (1982). [Cité page 65.]
- Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M, L'Huillier A, et Corkum PB. *Theory of high-order harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994). [Cité pages 15, 104, et 121.]
- L'Huillier A, Balcou P, Candel S, Schafer KJ, et Kulander KC. *Calculations of high-order harmonic-generation processes in xenon at 1064 nm*. Physical Review A **46**, 2778 (1992). [Cité page 104.]

- Mahieu B, Gauthier D, Perdrix M, Ge X, Boutu W, Lepetit F, Wang F, Carré B, Auguste T, Merdji H, Garzella D, et Gobert O. *Spatial quality improvement of a Ti^{+} :sapphire laser beam by modal filtering*. Applied Physics B **118**, 47–60 (2015). [Cité page 23.]
- Mair A, Vaziri A, Weihs G, et Zeilinger A. *Entanglement of the orbital angular momentum states of photons*. Nature **412**, 313–316 (2001). [Cité pages 4 et 87.]
- Mairesse Y. *Generation and characterization of attosecond pulses*. Thèses, Université Paris Sud - Paris XI, (2005). URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011620>. [Cité pages 18 et 26.]
- Mairesse Y, de Bohan A, Frasinski LJ, Merdji H, Dinu LC, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Taïeb R, Carré B, Muller HG, Agostini P, et Salières P. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science **302**, 1540 (2003). [Cité pages 18, 108, et 110.]
- Mansuripur M. *Angular momentum of circularly polarized light in dielectric media*. Opt. Express **13**, 5315–5324 (2005). [Cité page 41.]
- McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk TS, McIntyre I, Boyer K, et Rhodes CK. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. JOSA B **4**, 595–601 (1987). [Cité pages 6 et 11.]
- Mendoza-Hernández J, Arroyo-Carrasco ML, Iturbe-Castillo MD, et Chávez-Cerda S. *Laguerre-gauss beams versus bessel beams showdown : Peer comparison*. Opt. Lett. **40**, 3739–3742 (2015). [Cité page 120.]
- Mondal PK, Deb B, et Majumder S. *Angular momentum transfer in interaction of laguerre-gaussian beams with atoms and molecules*. Physical Review A **89**, 063418 (2014). [Cité page 75.]
- Muller HG. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Applied Physics B **74**, s17–s21 (2002). [Cité page 107.]
- Mulliken RS. *Electronic states. iv. hund's theory ; second positive nitrogen and swan bands ; alternate intensities*. Physical Review **29**, 637—649 (1927). [Cité page 2.]
- Muthukrishnan A et Stroud Jr C. *Entanglement of internal and external angular momenta of a single atom*. Journal of Optics B : Quantum and Semiclassical Optics **4**, S73 (2002). [Cité page 75.]
- Nahon L, Polack F, Lagarde B, Thissen R, Alcaraz C, Dutuit O, et Ito K. *Complete characterization of su5 : a vuv high resolution beamline with variable polarizations*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **467**, 453–457 (2001). [Cité page 5.]
- Nannarone S, Borgatti F, DeLuisa A, Doyle B, Gazzadi G, Giglia A, Finetti P, Mahne N, Pasquali L, Pedio M, et al. The bear beamline at elettra. In *Synchrotron Radiation Instrumentation*, volume 705, pages 450–453, (2004). [Cité page 5.]
- Oemrawsingh SSR, van Houwelingen JAW, Eliel ER, Woerdman JP, Verstegen EJK, Kloosterboer JG, et 't Hooft GW. *Production and characterization of spiral phase plates for optical wavelengths*. Appl. Opt. **43**, 688–694 (2004). [Cité page 84.]
- Padgett M et Allen L. *The poynting vector in laguerre-gaussian laser modes*. Optics Communications **121**, 36 – 40 (1995). [Cité pages 49 et 50.]
- Padgett MJ et Allen L. *The angular momentum of light : optical spanners and the rotational frequency shift*. Optical and Quantum Electronics **31**, 1–12 (1999). [Cité page 82.]
- Pariente G et Quéré F. *Spatio-temporal light springs : extended encoding of orbital angular momentum in ultrashort pulses*. Opt. Lett. **40**, 2037–2040 (2015). [Cité page 111.]
- Paul PM, Toma ES, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller HG, et Agostini P. *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science **292**, 1689–1692 (2001). [Cité page 6.]
- Pearlson J, Chaloupka J, et Meyerhofer D. *High-order harmonic generation with an annular laser beam*. Optics letters **19**, 942–944 (1994). [Cité page 108.]
- Picón A, Mompart J, de Aldana JRV, Plaja L, Calvo GF, et Roso L. *Photoionization with orbital angular momentum beams*. Opt. Express **18**, 3660–3671 (2010). [Cité page 75.]

- Planck M. *Ueber irreversible strahlungsvorgänge*. Königlich-Preußische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte **25**, 440–480 (1899). [Cité page 1.]
- Plick WN et Krenn M. *Physical meaning of the radial index of laguerre-gauss beams*. Phys. Rev. A **92**, 063841 (2015). [Cité pages 120 et 121.]
- Poincaré H. *La théorie de lorentz et le principe de réaction*. Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles **5**, 252–276 (1900). [Cité page 37.]
- Popmintchev T, Chen MC, Popmintchev D, Arpin P, Brown S, Ališauskas S, Andriukaitis G, Balčiunas T, Mücke OD, Pugzlys A, et al. *Bright coherent ultrahigh harmonics in the kev x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*. science **336**, 1287–1291 (2012). [Cité page 96.]
- Poynting JH. *On the transfer of energy in the electromagnetic field*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **175**, 343–361 (1884). [Cité page 35.]
- Poynting JH. *The pressure of light*. The Inquirer pages 195–196 (1903). [Cité page 37.]
- Poynting JH. *The wave motion of a revolving shaft, and a suggestion as to the angular momentum in a beam of circularly polarised light*. Proc. Roy. Soc. Lond. Series A **82**, 560–567 (1909). [Cité page 38.]
- Raman C et Bhagavantam S. *Experimental proof of the spin of the photon*. Indian Journal of Physics **6**, 353–366 (1931). [Cité page 2.]
- Rankine WJM. *A manual of applied mechanics*. London : R. Griffin (1858). [Cité page 1.]
- Ruchon T. *Interaction magnétochirale : étude théorique et expériences dans les lasers*. Thèses, Université Rennes 1, (2005). URL <http://www.theses.fr/2005REN1S037>. [Cité page 4.]
- Ruf H. *Dynamique moléculaire par imagerie attoseconde*. Thèses, Bordeaux 1, (2012). URL <http://www.theses.fr/2012BOR14651>. [Cité pages 114 et 115.]
- Salakhutdinov VD, Eliel ER, et Löffler W. *Full-field quantum correlations of spatially entangled photons*. Phys. Rev. Lett. **108**, 173604 (2012). [Cité page 120.]
- Salières P, L'Huillier A, et Lewenstein M. *Coherence control of high-order harmonics*. Physical Review Letters **74**, 3776 (1995). [Cité page 20.]
- Salières P, Carré B, Le Déroff L, Grasbon F, Paulus G, Walther H, Kopold R, Becker W, Milošević D, Sanpera A, et al. *Feynman's path-integral approach for intense-laser-atom interactions*. Science **292**, 902–905 (2001). [Cité page 16.]
- Schafer KJ, Yang B, DiMauro LF, et Kulander KC. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys. Rev. Lett. **70**, 1599–1602 (1993). [Cité page 11.]
- Schmiegelow CT, Schulz J, Kaufmann H, Ruster T, Poschinger UG, et Schmidt-Kaler F. *Excitation of an atomic transition with a vortex laser beam*. arXiv preprint arXiv:1511.07206 (2015). [Cité pages 75 et 76.]
- Scrinzi A, Ivanov MY, Kienberger R, et Villeneuve DM. *Attosecond physics*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **39**, R1 (2006). [Cité page 21.]
- Siegman A. *Lasers*. University Science Books (1986). ISBN 9780935702118. [Cité pages 44, 45, et 90.]
- Simmons JW et Guttmann MJ. *States, waves, and photons : A modern introduction to light.*, volume 1. Addison-Wesley (1970). [Cité page 63.]
- Smirnova O et Ivanov M. Multielectron high harmonic generation : Simple man on a complex plane. In *Attosecond and XUV Physics*, chapter 1, pages 201–256. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2014). ISBN 9783527677689. [Cité page 21.]
- Stewart AM. *Angular momentum of the electromagnetic field : the plane wave paradox resolved*. European Journal of Physics **26**, 635 (2005). [Cité page 41.]
- Strickland D et Mourou G. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Optics communications **56**, 219–221 (1985). [Cité page 23.]

- Sueda K, Miyaji G, Miyanaga N, et Nakatsuka M. *Laguerre-gaussian beam generated with a multilevel spiral phase plate for high intensity laser pulses*. Opt. Express **12**, 3548–3553 (2004). [Cité page 85.]
- Sztul H et Alfano R. *Double-slit interference with laguerre-gaussian beams*. Optics letters **31**, 999–1001 (2006). [Cité page 86.]
- T. Auguste, O. Gobert BC. *Numerical study on high-order harmonic generation by a bessel-gauss laser beam*. Phys. Rev. A **78**, 033411 (2008). [Cité page 79.]
- Tamburini F, Thidé B, Molina-Terriza G, et Anzolin G. *Twisting of light around rotating black holes*. Nature Physics **7**, 195–197 (2011). [Cité page 4.]
- Tan S. *453.701 Linear Systems*, chapter 7 - Wave propagation and Fourier optics, pages 1–17. The University of Auckland. [Cité page 24.]
- Uhlenbeck GE et Goudsmit S. *Ersetzung der hypothese vom unmechanischen zwang durch eineforderung bezüglich des inneren verhaltens jedes einzelnen elektrons*. Naturwissenschaften **13**, 953–954 (1925). [Cité page 2.]
- Vaity P, Banerji J, et Singh R. *Measuring the topological charge of an optical vortex by using a tilted convex lens*. Physics Letters A **377**, 1154–1156 (2013). [Cité pages 90 et 91.]
- Van Enk S et Nienhuis G. *Commutation rules and eigenvalues of spin and orbital angular momentum of radiation fields*. Journal of Modern Optics **41**, 963–977 (1994). [Cité pages 3, 62, 63, 65, et 67.]
- Varjú K, Mairesse Y, Carré B, Gaarde M, Johnsson P, Kazamias S, López-Martens R, Mauritsson J, Schafer K, Balcou P, et al. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics **52**, 379–394 (2005). [Cité page 19.]
- Véniard V, Taïeb R, et Maquet A. *Phase dependence of (N +1)-color (N > 1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics*. Phys. Rev. A **54**, 721–728 (1996). [Cité page 110.]
- Wolf K. *Integral Transforms in Science and Engineering*. Mathematical Concepts and Methods in Science and Engineering Series. Basic Books (1979). ISBN 9780306392511. [Cité page 97.]
- Yamagata Y. *A hypothesis for the asymmetric appearance of biomolecules on earth*. Journal of Theoretical Biology **11**, 495–498 (1966). [Cité page 53.]
- Yao AM et Padgett MJ. *Orbital angular momentum : origins, behavior and applications*. Adv. Opt. Photon. **3**, 161–204 (2011). [Cité page 83.]
- Zaïr A, Holler M, Guandalini A, Schapper F, Biegert J, Gallmann L, Keller U, Wyatt AS, Monmayrant A, Walmsley IA, Cormier E, Auguste T, Caumes JP, et Salières P. *Quantum path interferences in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **100**, 143902 (2008). [Cité page 105.]
- Zürch M, Kern C, Hansinger P, Dreischuh A, et Spielmann C. *Strong-field physics with singular light beams*. Nat. Phys. **8**, 743–746 (2012). [Cité pages 95 et 103.]

Publications

ARTICLE I

A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments

A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet et Y. Mairesse.

Nature Photonics **9**, 93–98 (2015), DOI :10.1038/nphoton.2014.314.

A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments

A. Ferré¹, C. Handschin¹, M. Dumergue¹, F. Burgy¹, A. Comby¹, D. Descamps¹, B. Fabre¹, G. A. Garcia², R. Géneaux³, L. Merceron¹, E. Mével¹, L. Nahon², S. Petit¹, B. Pons¹, D. Staedter⁴, S. Weber³, T. Ruchon³, V. Blanchet¹ and Y. Mairesse^{1*}

Circular dichroism in the extreme ultraviolet range is broadly used as a sensitive structural probe of matter, from the molecular photoionization of chiral species^{1–3} to the magnetic properties of solids⁴. Extending such techniques to the dynamical regime has been a long-standing quest of solid-state physics and physical chemistry, and was only achieved very recently⁵ thanks to the development of femtosecond circular extreme ultraviolet sources. Only a few large facilities, such as femto-sliced synchrotrons^{6,7} or free-electron lasers⁸, are currently able to produce such pulses. Here, we propose a new compact and accessible alternative solution: resonant high-order harmonic generation of an elliptical laser pulse. We show that this process, based on a simple optical set-up, delivers bright, coherent, ultrashort, quasi-circular pulses in the extreme ultraviolet. We use this source to measure photoelectron circular dichroism on chiral molecules, opening the route to table-top time-resolved femtosecond and attosecond chiroptical experiments.

High-order harmonic generation (HHG) is an extremely nonlinear optical process that occurs when an intense femtosecond light pulse interacts with a gaseous target. Many characteristics of the high-harmonic radiation make it a unique and ideal source for time-resolved studies, including small size, low cost, good spatial coherence⁹, brightness¹⁰, tunability¹¹ and ultrashort pulse duration (femtosecond¹² to attosecond¹³). HHG is thus being increasingly used as a light source for atomic¹⁴, molecular^{15,16}, surface and solid-state¹⁷ time-resolved spectroscopy.

HHG is generally achieved in rare gases using linearly polarized laser fields, yielding linearly polarized extreme ultraviolet (XUV) radiation, parallel to the fundamental polarization. When interacting with matter, such a radiation simply defines an axis. By contrast, circular polarized light (CPL) defines an orientation of space and is thus a unique probe of chiral matter. As such, its production is becoming a requested figure of merit of short-wavelength sources, especially in the 10–30 eV range, close to the ionization thresholds of most molecular systems.

Converting a linearly polarized harmonic beam to circular polarization can be achieved using multiple reflections on surfaces, which have a different complex reflectivity of S and P polarization and induce a phase shift between these two components¹⁸. Such a set-up reduces the photon flux by two orders of magnitude. The direct generation of circular harmonics with high efficiency is thus preferable for practical applications. Although the most natural way to generate CPL from high harmonics would seem at first sight to be to use a circularly polarized fundamental laser pulse, the harmonic emission decreases exponentially with laser

ellipticity¹⁹, which imposes severe restrictions on the range of usable ellipticities. The ellipticity of the harmonic radiation in rare gases being generally lower than that of the driving laser, an efficient generation of XUV pulses with ellipticities above 20% is precluded²⁰. The only reported exception to this rule is harmonic 17 from neon²⁰, which is characterized by higher ellipticity but a very low generation efficiency.

Using additional electric or magnetic fields can counteract the decay of the harmonic signal with ellipticity, enabling HHG from quasi-circular laser pulses^{21,22}. Fleischer *et al.* recently demonstrated the ellipticity control of harmonics using a combination of circularly polarized 800 nm and 410 nm pulses²³. They were able to produce a spectrum consisting of double peaks with alternately left and right circular polarization. This method is interesting because it provides a universal way of generating circular XUV photons with good efficiency. It is particularly appropriate for XUV magnetic circular dichroism experiments, which rely on the measurement of absorption spectra. Nevertheless, this source is not the most appropriate for photoionization of polyatomic molecules, in which each spectral peak produces a broad photoelectron spectrum associated with different cationic states with different ionization dynamics. The overlap of photoelectron spectra from spectrally shifted left and right CPL would make analysis quite complex. Furthermore, on the attosecond timescale this source produces trains of linearly polarized attosecond pulses with alternating polarization direction, and cannot be used for attosecond circular dichroism.

An alternative solution for the generation of elliptical harmonics emerged a few years ago in the form of molecular HHG^{24–26}. It was shown that the ellipticity of high harmonics may reach 40% in nitrogen molecules aligned at 60° from the polarization direction of linear generating laser pulses^{25,26}. Although this method may provide brighter sources, it is quite cumbersome to implement because of the equipment required to efficiently align molecular samples.

In addition to their rather low efficiency and/or relative complexity, the elliptical HHG experiments reported to date have been unable to unambiguously prove the existence of circular harmonic emission, as they could not distinguish unpolarized radiation from circular radiation²⁰. This questions the actual value of the ellipticity and the possibility of using such elliptical sources in practical applications.

In this Letter, we show that resonant HHG in elliptical laser fields provides a unique source of quasi-circular XUV radiation within a simple optical set-up. We demonstrate the influence of resonances on the high-harmonic ellipticity by studying the simple case of argon. Using an XUV polarizer, we find that harmonic 5 from a

¹Université de Bordeaux – CNRS – CEA, CELIA, UMR5107, F33405 Talence, France. ²Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint Aubin BP 48, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France. ³CEA, IRAMIS, Lasers, Interactions and Dynamics Laboratory - LiDyL, CEA-SACLAY, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

⁴Université de Toulouse – CNRS, LCAR-IRSAMC, Toulouse, France. *e-mail: mairesse@celia.u-bordeaux1.fr

LETTERS

NATURE PHOTONICS DOI: 10.1038/NPHOTON.2014.314

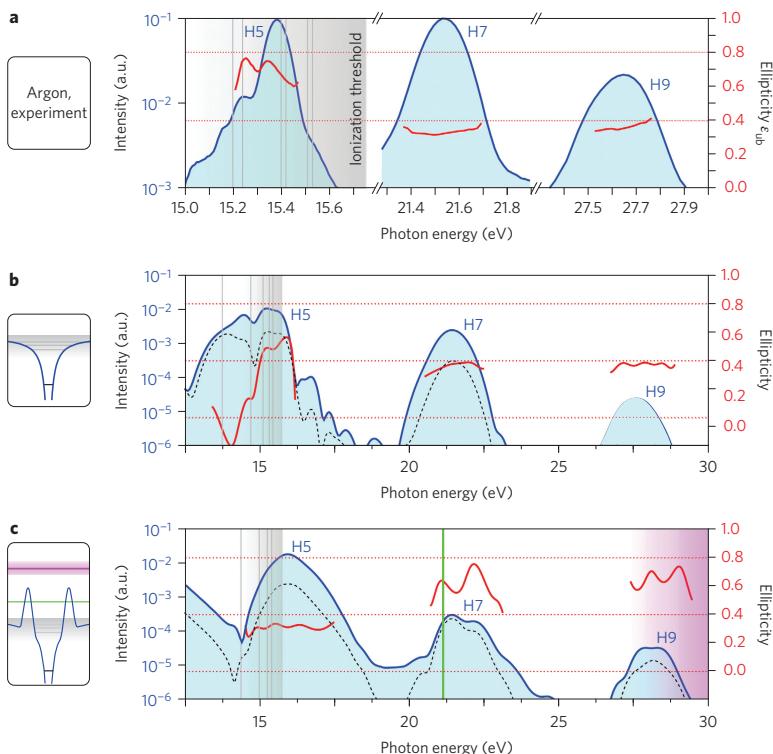


Figure 1 | Elliptical resonant HHG in argon. **a**, Experimental harmonic intensity (blue area, log-scale) and upper-bound ellipticity (red continuous line) generated using 404 nm, $\sim 1 \times 10^{14}$ W cm $^{-2}$ pulses with $\epsilon_0 = 0.4$. Thin grey vertical lines indicate positions of resonances. a.u., arbitrary units. **b**, Theoretical results at 400 nm, $\sim 1 \times 10^{14}$ W cm $^{-2}$, $\epsilon_0 = 0.4$, using a soft-core Coulomb potential. The thin dashed black line shows the orthogonal component of the harmonic emission. **c**, Theoretical results using a modified potential with a shape resonance around 21 eV (green vertical line) and a broad resonance in the continuum from 27 to 36 eV (purple area).

404 nm pulse with $\epsilon_0 = 40\%$ ellipticity reaches 75% ellipticity. A theoretical study shows that this effect is due to the presence of resonances below the ionization threshold. This study also indicates that continuum resonances, above the ionization threshold, also lead to highly elliptical harmonics. To extend the spectral range of elliptical XUV emission, we changed the generation gas for SF₆, a molecular system with a high ionization potential (15.7 eV) and a rich ionization continuum involving several resonances^{27,28}. Optical polarimetry confirmed the existence of high ellipticity in a broad spectral region. The quality of this elliptical femtosecond XUV source enabled us to induce macroscopic asymmetries in the one-photon ionization of pure enantiomers of randomly oriented fenchone molecules, via the so-called photo-electron circular dichroism (PECD) process².

To study resonant HHG by elliptical laser fields we generated harmonics of 404 nm pulses in argon. Details about the experiment are provided in the Methods. Harmonic 5 is centred at 15.3 eV, just below the ionization potential of Ar (15.7 eV). Figure 1a shows the harmonic spectrum obtained using fundamental pulses with $\epsilon_0 = 0.4$ ellipticity. Although the harmonics generated above the ionization threshold have a smooth Gaussian-like spectral profile, harmonic 5 is spectrally narrower and shows additional structures. Such spectral structuring of below-threshold harmonics has recently been identified as the signature of resonant bound–bound transitions in HHG²⁹.

Measuring light polarization requires a rotating polarizer, which modulates the intensity following the Malus' law³⁰. This enables the polarization direction of the linear component of the radiation to be

determined, but is not enough to measure the circular polarization rate S_3 because of the possible presence of unpolarized radiation (S_4), where S_i are the conventional Stokes parameters. As such, the Malus' law provides an upper bound of the ellipticity, $\epsilon_{ub} = \sqrt{[1 - (S_1^2 + S_2^2)]}$. In our experiment, a fixed polarizer was used and the harmonic spectrum was recorded as a function of the rotation of the laser's main axis of polarization. ϵ_{ub} was extracted by Fourier transform of the XUV yield oscillations, for each component of the harmonic spectrum. The results are shown in Fig. 1a. Above the ionization threshold the ellipticity is slightly lower than that of the driving laser, and rather uniform over the spectral width of each harmonic. By contrast, harmonic 5 shows a much higher ellipticity, reaching 0.77, with an oscillating behaviour.

To investigate the influence of bound–bound resonances on harmonic ellipticity, we performed a theoretical study based on the resolution of the time-dependent Schrödinger equation in two dimensions. Details for the calculations are provided in the Supplementary Information. Figure 1b shows the harmonic spectrum and ellipticity obtained using a soft-core Coulomb potential mimicking the ionization potential of Ar. Similar to the experiment, above-threshold harmonics have a regular spectral profile and an ellipticity slightly lower than the fundamental pulse, while harmonic 5 shows structures both in the spectrum and ellipticity. The ellipticity is higher than 0.4 above 15 eV and becomes negative at 14 eV. Calculations show that the values of the ellipticity in the resonant area strongly depend on the exact structure of the potential, so the agreement with the experiment can only be qualitative. The high values of the ellipticity are associated with an increase of the

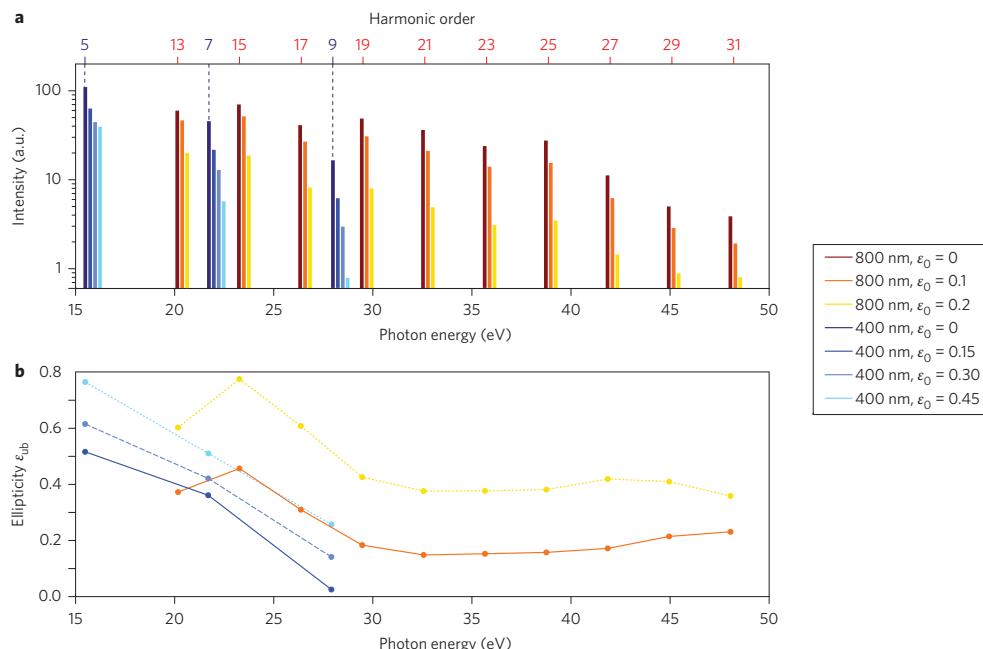


Figure 2 | Optical polarimetry measurements of HHG in SF₆. a, Harmonic signal produced by 800 nm, 1.3×10^{14} W cm⁻² pulses (brown to yellow, harmonics 13 to 31), and by 400 nm, 1×10^{14} W cm⁻² pulses (dark to light blue, harmonics 5 to 9). a.u., arbitrary units. **b,** Ellipticity of the harmonic radiation (upper limit) determined using an XUV polarizer. The error on ellipticity measurements, determined by comparing consecutive measurements in identical conditions, is ± 0.03 .

orthogonal component of the harmonic emission under the influence of the resonance. These results demonstrate the role of bound–bound resonant transitions in the generation of highly elliptical harmonics.

Resonant below-threshold HHG holds great potential for creating circular XUV sources. It is very easy to implement, and is bright enough for applications in the gas phase. Using a calibrated photodiode we measured that this source produces 7×10^6 photons per pulse for harmonic 5 when driven by 30% ellipticity; this can be extended to higher flux by increasing the generating pressure, without suffering from reabsorption like higher harmonics²⁹. On the other hand, it is restricted to low photon energies, below the ionization potential of the gases conventionally used for intense HHG (argon, 15.76 eV; krypton, 14 eV; xenon, 12.13 eV). Can quasi-circular harmonics also be generated using resonances lying above the ionization threshold? To answer that question we modified the potential used in our calculations. We added a potential barrier that creates a shape resonance in the continuum, around the energy of harmonic 7. Such shape resonances are very common in ionization spectra of molecules in the 10–20 eV range above the ionization threshold. The modification of the potential also created another resonance, much broader in energy and higher in the continuum (from 27 eV to 36 eV). The dipole moments associated with these resonances are shown in the Supplementary Information. The results shown in Fig. 1c indicate that continuum resonances boost the orthogonal component of the harmonic emission, giving ellipticities of H7 and H9 of up to 0.75.

The simulations demonstrate the generality of quasi-circular HHG by different types of resonances, opening a path to the generation of highly elliptical XUV pulses over a broad spectral range, at higher photon energies. To validate this idea and design the ideal source for applications we chose SF₆ as a generating medium. We recently conducted high-harmonic spectroscopic studies of this

molecule²⁸, which revealed that the harmonic emission in the 20–25 eV range was dominated by a shape resonance in the A ionization channel (associated with the first excited state of the cation)²⁷. Figure 2 shows the harmonic intensity and ellipticity produced in SF₆ using 800 nm pulses. Ellipticity ϵ_{ub} reaches unprecedented values (between 60 and 80% for a fundamental ellipticity of only 20%) between harmonics 13 and 17 (20–27 eV). This is in agreement with the position of the shape resonance. A secondary maximum in the ellipticity around 45 eV could also be due to resonances in the A/B channel at 35 eV and 49 eV (ref. 27).

We also performed additional characterization of the elliptical XUV radiation. The beam shows low divergence (2–4 mrad) and excellent spatial coherence properties; creating two harmonic sources spatially shifted by ~100 μm results in a nice Young's slits interference pattern with high contrast (~60% visibility). This ensures a good focusability of the elliptically polarized harmonics, which could be crucial for further applications. The spectral width of harmonics 13 to 17 is ~150 meV full-width at half-maximum. The ultrashort character of the harmonic emission was checked by initiating molecular vibrations in SF₆, which modulate the harmonic yield with a 43 fs period³¹, indicating that the emission is shorter than this period.

The generation of a dense frequency comb with ~3 eV step (HHG at 800 nm) can be problematic in studying the photoionization of polyatomic molecules with congested spectra. This issue can be circumvented by increasing the spacing between consecutive harmonics, using a shorter-wavelength fundamental pulse. The results obtained using 400 nm fundamental pulses, which lead to a 6.2 eV step in the harmonic comb, are shown in Fig. 2. The decay of the harmonic efficiency with ellipticity is less important, in particular for harmonic 5, enabling the use of higher ϵ_0 . The harmonic maximum ellipticities still reach very high values: almost 80% for harmonic 5 (15.5 eV) and 50% for harmonic 7 (21.7 eV) with

LETTERS

NATURE PHOTONICS DOI: 10.1038/NPHOTON.2014.314

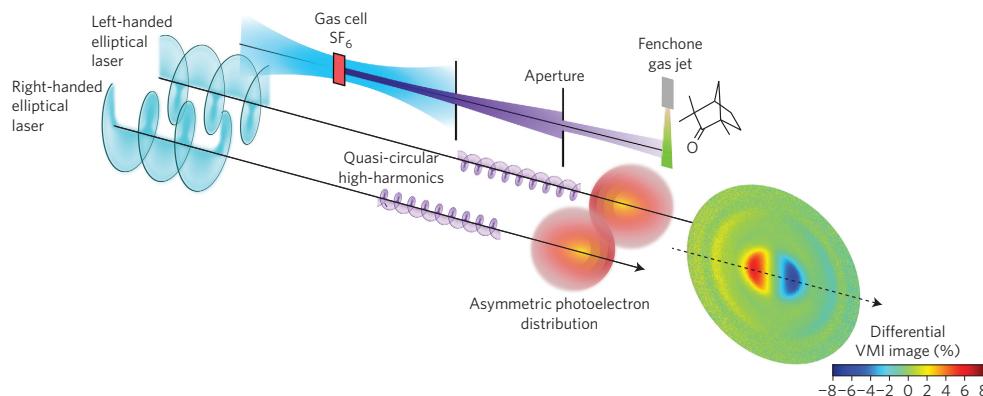


Figure 3 | Experimental set-up and principle of the PECD measurement. Left- and right-handed elliptical 400 nm pulses are used alternately to generate high harmonics in SF_6 . An aperture selects the central part (2 mm diameter) of the harmonic beam, which photoionizes enantiopure fenchone molecules in a VMIS. The photoionization of chiral molecules results in asymmetric forward/backward photoelectron emission. This asymmetry appears clearly in the differential photoelectron image (corresponding to fenchone (+)), which is the normalized difference between the electron images obtained using left- and right-handed fundamental pulses: $2(S_{\text{left}} - S_{\text{right}})/(S_{\text{left}} + S_{\text{right}})$.

$\varepsilon_0 = 45\%$. Using shorter wavelengths for HHG also has the advantage of increasing the generation efficiency³². We measured 2×10^6 photons per pulse for harmonic 5 when driven by 30% ellipticity, that is, 2×10^9 photons per second. This is lower than the $\sim 1 \times 10^{12}$ photons per second of a quasi-continuous synchrotron beamline such as DESIRS, but still permits pump–probe experiments on dilute matter to be performed. The photon flux could be further increased by optimizing the generating conditions (more energetic laser pulses, longer focal length) without any drastic change in the polarization quality.

As a test case to characterize our elliptical harmonic source, we performed a PECD experiment on a previously studied chiral system. PECD arises when circular radiation photoionizes pure enantiomers of a chiral molecule in the gas phase. The emitted electrons exhibit a large forward/backward asymmetry along the propagation direction of the light, even for randomly oriented molecular samples². The harmonics of the 400 nm laser pulse were directly sent to a velocity map imaging spectrometer (VMIS) where they photoionized enantiopure chiral fenchone molecules (Fig. 3). To avoid modification of the XUV polarization state, no optical element was introduced between XUV generation and the VMIS. An aperture selected the central part of the harmonic beam to maintain good resolution in the VMIS. We checked that the fundamental beam was not intense enough in the detection zone to ionize the fenchone or produce two-photon two-colour transitions. The VMIS projects the angular distribution of ionized electrons onto a set of microchannel plates imaged by a charge-coupled device (CCD) camera. Photoelectron spectra were measured alternately using left-handed and right-handed driving laser ellipticities $\varepsilon_0 = \pm 30\%$. Calculating the normalized difference between the left and right images, $\text{PECD} = 2(S_{\text{left}} - S_{\text{right}})/(S_{\text{left}} + S_{\text{right}})$, provides a direct visualization of the dichroism in the measurement (as seen in Fig. 3); in fenchone (+), when the light is left-handed, more low-energy electrons (around the centre of the detector, electrons predominantly ionized by harmonic 3) are emitted in the backward direction than the forward direction. Switching the handedness of the light reverses the effect. The sign of the PECD switches when the electron energy increases, that is, as we move away from the centre of the detector.

Quantitative evaluation of the observed PECD requires Abel-inverting of the projected images. This data treatment procedure is described in detail in ref. 33. The PECD is shown in Fig. 4, which compares measurements performed in fenchone (+)

and (-). The data show a quasi-perfect mirroring between the two enantiomers, as expected from theory, showing the excellent signal-to-noise ratio that can be reached in an acquisition time of a matter of 15 min for each helicity. The PECD peaks at energies associated with the ionization of the two highest occupied molecular orbitals of fenchone (HOMO and HOMO-1). Interestingly, the responses of the two orbitals have opposite signs, which is consistent with synchrotron radiation measurements³⁴ and highlights the sensitivity of PECD to the ionized orbital. Harmonic 3, which is produced below the ionization threshold of SF_6 , produces a significant PECD. This harmonic could not be characterized in the optical polarimetry experiment because of the bandpass of the spectrometer, but the PECD measurement indicates that it is highly elliptical. The PECD changes sign between harmonic 3 and harmonics 5 or 7. This could be either due to the ionization dynamics of fenchone or to an opposite helicity of H3 and H5. These results demonstrate the possibility of performing high-quality PECD measurements with elliptical HHG, with the advantage of probing

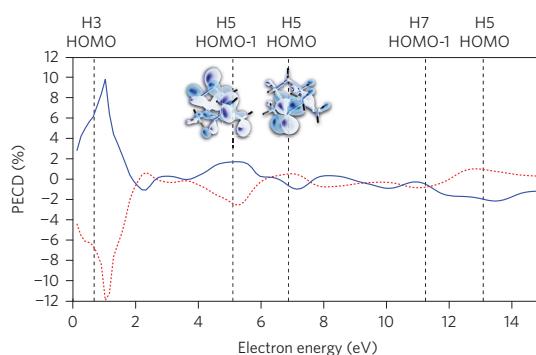


Figure 4 | Photoelectron circular dichroism in fenchone. PECD from fenchone (+) (red dots) and (-) (blue solid line) molecules ionized by high harmonics of a 400 nm fundamental pulse with $\varepsilon_0 = 30\%$ as a function of electron energy. Three harmonics photoionize the system at 9.3 (harmonic 3), 15.5 (harmonic 5) and 21.7 eV (harmonic 7). The dichroism peaks at positions corresponding to the ionization of the two highest occupied molecular orbitals HOMO (ionization potential 8.6 eV) and HOMO-1 (10.4 eV).

several ionizing energies in the same measurement. Combined with a forthcoming purely circular ($S_3 = 1$) synchrotron radiation calibration of the molecular chiroptical response at harmonic photon energies, this PECD measurement will allow the disentangling of Stokes parameters S_3 (circular) and S_4 (unpolarized radiation) of the harmonic emission. In a first approximation, assuming a fully polarized elliptical radiation with vertical ellipse axis, and a zero anisotropy parameter β , we can extract a value for the first-order Legendre polynomial coefficient $b_1 = \text{PECD}/(2S_3)$ by using the ellipticities measured by optical polarimetry (Fig. 2). For the HOMO this gives $b_1 \approx 4 \pm 2 \times 10^{-3}$ at a photon energy of 15.5 eV (harmonic 5) and $b_1 \approx 1.1 \pm 0.5 \times 10^{-2}$ at a photon energy of 21.7 eV (harmonic 7). This is in decent agreement with synchrotron radiation measurements performed at neighbouring energies: $b_1 \approx 7 \pm 5 \times 10^{-3}$ at 14 and 16 eV, and $b_1 \approx 2 \pm 1 \times 10^{-2}$ at 22 eV (ref. 34).

By enabling the extension of the current frequency-resolved experiments carried out with synchrotron radiation to the time domain via pump–probe experiments, resonant HHG sources enable a very large avenue of research for ‘femtochirality’. In particular, the transition states of enantioselective photochemical processes could be directly addressed by applying standard pump–probe femtochemistry methods. Other femtosecond probes of chirality in the gas phase have been demonstrated recently. Coulomb explosion imaging enables the absolute configuration of molecules to be determined³⁵, but is restricted to small systems. Compared to multi-photon ionization^{36,37}, XUV PECD has the advantage of being a universal direct ionization probe, involving no intermediate resonant state. Many photochemical processes could therefore be mapped out in the time domain by means of PECD, which is known to be extremely sensitive to static² and dynamical³ molecular structures. Elliptical HHG also opens the path to attosecond metrology of circular dichroism. The temporal profile associated with the superposition of consecutive harmonics is an attosecond pulse train. Using an additional probe laser field enables resolving the phase of the molecular photoionization process¹⁵, giving access to attosecond time delays of the photoelectrons¹⁴. It will thus be possible to resolve the different photoionization times of photoelectrons emitted from a chiral molecule forward or backwards relative to the direction of the light propagation, thereby obtaining a unique insight into the fundamental dynamics of electrons in chiral potentials.

Methods

The experiments were performed using the Aurore laser system at CELIA, which delivers 8 mJ, 25 fs, 800 nm pulses at 1 kHz. Frequency doubling was achieved using a 200-μm-thick type I BBO crystal (4 mJ of 800 nm gives 1 mJ of 400 nm light). The polarization state of the fundamental radiation was shaped by rotating a broadband zero-order half-waveplate in front of a quarter-waveplate, which enabled the laser ellipticity ϵ_0 to be varied while keeping the major axis of the ellipse fixed. The laser was focused by a thin 50 cm SiO₂ lens into a vacuum chamber and interacted with a continuous jet (300 μm nozzle) at 100 mbar or a static gas cell (3 mm long) filled at 5 mbar. Optical polarimetry using the two sources gave similar results. Note that SF₆ has the advantage of being non-toxic, non-corrosive and gaseous at room temperature, with a high vapour pressure. The harmonic polarization state was characterized using an XUV polarizer consisting of three bare gold mirrors under 75°–60°–75° incidence, leading to a contrast of 5–20 between S and P polarizations for harmonics 5 to 9 of the 400 nm light. A second half-waveplate was used to rotate the laser polarization, which is equivalent to rotating the XUV polarizer, to record the Malus’ law.

For the PECD experiment, a reservoir of enantiopure fenchone (Sigma Aldrich) at room temperature was connected through a microleak to a heated metallic nozzle (120 °C) of 300 μm diameter located 7 cm away from the interaction zone. The pressure in the interaction region was 2×10^{-6} mbar (5×10^{-8} mbar background pressure).

Received 11 March 2014; accepted 27 November 2014;
published online 22 December 2014

References

- Böwering, N. *et al.* Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187–1190 (2001).
- Powis, I. Photoelectron circular dichroism in chiral molecules. *Adv. Chem. Phys.* **138**, 267–329 (2008).
- Garcia, G. A., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. vibrationally induced inversion of photoelectron forward–backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light. *Nature Commun.* **4**, 2132 (2013).
- Stohr, J. *et al.* Element-specific magnetic microscopy with circularly polarized X-rays. *Science* **259**, 658–661 (1993).
- Boeglin, C. *et al.* Distinguishing the ultrafast dynamics of spin and orbital moments in solids. *Nature* **465**, 458–461 (2010).
- Schoenlein, R. W. *et al.* Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science* **287**, 2237–2240 (2000).
- Ćutić, N. *et al.* Vacuum ultraviolet circularly polarized coherent femtosecond pulses from laser seeded relativistic electrons. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **14**, 030706 (2011).
- Allaria, E. *et al.* Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet. *Nature Photon.* **6**, 699–704 (2012).
- Le Déorff, L., Salières, P., Carré, B., Joyeux, D. & Phalippou, D. Measurement of the degree of spatial coherence of high-order harmonics using a Fresnel-mirror interferometer. *Phys. Rev. A* **61**, 043802 (2000).
- Hergott, J.-F. *et al.* Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range. *Phys. Rev. A* **66**, 021801 (2002).
- Mahieu, B. *et al.* Full tunability of laser femtosecond high-order harmonics in the ultraviolet spectral range. *Appl. Phys. B* **108**, 43–49 (2012).
- Mairesse, Y. *et al.* High harmonic XUV spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173903 (2005).
- Chini, M., Zhao, K. & Chang, Z. The generation, characterization and applications of broadband isolated attosecond pulses. *Nature Photon.* **8**, 178–186 (2014).
- Klunder, K. *et al.* Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 143002 (2011).
- Haessler, S. *et al.* Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. *Phys. Rev. A* **80**, 011404(R) (2009).
- Lépine, F., Ivanov, M. Y. & Vrakking, M. J. J. Attosecond molecular dynamics: fact or fiction? *Nature Photon.* **8**, 195–204 (2014).
- Bauer, M. Femtosecond ultraviolet photoelectron spectroscopy of ultra-fast surface processes. *J. Phys. D* **38**, R253–R267 (2005).
- Vodungbo, B. *et al.* Polarization control of high order harmonics in the EUV photon energy range. *Opt. Express* **19**, 4346–4356 (2011).
- Budil, K. S., Salières, P., Perry, M. D. & L'Huillier, A. Influence of ellipticity on harmonic generation. *Phys. Rev. A* **48**, R3437–R3440 (1993).
- Antoine, P., Carré, B., L'Huillier, A. & Lewenstein, M. Polarization of high-order harmonics. *Phys. Rev. A* **55**, 1314–1324 (1997).
- Milešević, D. B., Becker, W. & Kopold, R. Generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color coplanar field mixing. *Phys. Rev. A* **61**, 063403 (2000).
- Yuan, K.-J. & Bandrauk, A. D. Single circularly polarized attosecond pulse generation by intense few cycle elliptically polarized laser pulses and terahertz fields from molecular media. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 023003 (2013).
- Fleischer, A., Kfir, O., Diskin, T., Sidorenko, P. & Cohen, O. Spin angular momentum and tunable polarization in high-harmonic generation. *Nature Photon.* **8**, 543–549 (2014).
- Smirnova, O. *et al.* Attosecond circular dichroism spectroscopy of polyatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 063601 (2009).
- Zhou, X. *et al.* Elliptically polarized high-order harmonic emission from molecules in linearly polarized laser fields. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073902 (2009).
- Mairesse, Y. *et al.* High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 213601 (2010).
- Yang, L. *et al.* Energy-dependent valence photoelectron spectra of SF₆: ab initio calculations and measurements. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **94**, 163–179 (1998).
- Ferré, A. *et al.* Multi-channel static and dynamical resonant high-order harmonic generation. *Nature Commun.* **5**, 5952 (2014).
- Chini, M. *et al.* Coherent phase-matched VUV generation by field-controlled bound states. *Nature Photon.* **8**, 437–441 (2014).
- Rabinovitch, K., Canfield, L. R. & Madden, R. P. A method for measuring polarization in the vacuum ultraviolet. *Appl. Opt.* **4**, 1005–1010 (1965).
- Ferré, A. *et al.* High-harmonic transient grating spectroscopy of SF₆ molecular vibrations. *J. Phys. B* **47**, 124023 (2014).
- Falcão-Filho, E. L. *et al.* Scaling of high-order harmonic efficiencies with visible wavelength drivers: a route to efficient extreme ultraviolet sources. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 061107 (2010).
- Nahon, L., Garcia, G. A., Harding, C. J., Mikajlo, E. & Powis, I. Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light. *J. Chem. Phys.* **125**, 114309 (2006).
- Powis, I., Harding, C. J., Garcia, G. A. & Nahon, L. A valence photoelectron imaging investigation of chiral asymmetry in the photoionization of fenchone and camphor. *Chem. Phys. Chem.* **9**, 475–483 (2008).

LETTERS

NATURE PHOTONICS DOI: 10.1038/NPHOTON.2014.314

35. Pitzer, M. *et al.* Direct determination of absolute molecular stereochemistry in gas phase by Coulomb explosion imaging. *Science* **341**, 1096–1100 (2013).
36. Lux, C. *et al.* Circular dichroism in the photoelectron angular distributions of camphor and fenchone from multiphoton ionization with femtosecond laser pulses. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5001–5005 (2012).
37. Janssen, M. H. M. & Powis, I. Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 856–871 (2014).

Acknowledgements

The authors thank R. Bouillaud and L. Merzeau for technical assistance, and M. Mairesse for mechanical supplies. The authors acknowledge financial support from the Conseil Régional d'Aquitaine (2009130403 ATOMOL and COLA 2 no. 2.1.3-09010502), l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR-14-CE32-0014 MISFITS and ANR-14-CE32-0010 XTASE), the European Union (Laserlab-Europe II no. 228334 and EU-FP7 284464) and the RTRA Triangle de la Physique (Attocontrol).

Author contributions

C.H. built the VMIS. F.B., D.D. and S.P. operated the laser system. A.F., E.M., V.B. and Y.M. built the high-harmonic beamline. A.F., M.D., A.C., R.G., L.M., D.S., S.W., T.R., V.B. and Y.M. carried out the measurements. A.F. and Y.M. analysed the optical polarimetry measurements. G.A.G. and L.N. inverted the VMIS images and extracted and rationalized the PECD data. B.P. performed the theoretical calculations. Y.M. designed the manuscript. All authors contributed to the interpretation of the data and writing of the manuscript.

Additional information

Supplementary information is available in the online version of the paper. Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to Y.M.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

ARTICLE II

Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity

L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanie, V. Blanchet, R. Géneaux et I. Powis.

Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 12696–12706 (2016),
DOI :10.1039/C6CP01293K.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2016, **18**, 12696

Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range: sensitivity to isomerism and enantiomeric purity†

Laurent Nahon,^{*a} Lipsa Nag,^a Gustavo A. Garcia,^a Iuliia Myrgorodska,^{ab} Uwe Meierhenrich,^b Samuel Beaulieu,^c Vincent Wanie,^c Valérie Blanchet,^c Romain Géneau^d and Ivan Powis^e

Photoelectron circular dichroism (PECD) manifests itself as an intense forward/backward asymmetry in the angular distribution of photoelectrons produced from randomly-oriented enantiomers by photoionization with circularly-polarized light (CPL). As a sensitive probe of both photoionization dynamics and of the chiral molecular potential, PECD attracts much interest especially with the recent performance of related experiments with visible and VUV laser sources. Here we report, by use of quasi-perfect CPL VUV synchrotron radiation and using a double imaging photoelectron/photoion coincidence (i^2 PEPICO) spectrometer, new and very accurate values of the corresponding asymmetries on showcase chiral isomers: camphor and fenchone. These data have additionally been normalized to the absolute enantiopurity of the sample as measured by a chromatographic technique. They can therefore be used as benchmarking data for new PECD experiments, as well as for theoretical models. In particular we found, especially for the outermost orbital of both molecules, a good agreement with CMS-X α PECD modeling over the whole VUV range. We also report a spectacular sensitivity of PECD to isomerism for slow electrons, showing large and opposite asymmetries when comparing *R*-camphor to *R*-fenchone (respectively -10% and +16% around 10 eV). In the course of this study, we could also assess the analytical potential of PECD. Indeed, the accuracy of the data we provide are such that limited departure from perfect enantiopurity in the sample we purchased could be detected and estimated in excellent agreement with the analysis performed in parallel via a chromatographic technique, establishing a new standard of accuracy, in the ±1% range, for enantiomeric excess measurement via PECD. The i^2 PEPICO technique allows correlating PECD measurements to specific parent ion masses, which would allow its application to analysis of complex mixtures.

Received 25th February 2016,
Accepted 6th April 2016

DOI: 10.1039/c6cp01293k

www.rsc.org/pccp

1. Introduction

Since its formal prediction in 1976,¹ its first precise calculated values in 2000,^{2,3} and its first experimental evidence in 2001,⁴ Photoelectron Circular Dichroism (PECD) has been the subject of a large number of both theoretical and experimental studies,^{5–7} mainly carried out with Synchrotron Radiation (SR), for valence and core-shell ionization. PECD is an orbital-specific chiroptical effect which manifests itself as a forward/backward asymmetry, with respect to the photon axis, of the electron angular distribution produced by the photoionization with Circularly Polarized Light (CPL) of randomly-oriented pure enantiomers of a chiral system. More precisely, PECD asymmetry can be defined, for a given light helicity and molecular handedness, as the normalized difference between the electron flux in the forward *vs.* backward direction which will equal $2b_1$ in the case of one-photon ionization,

^a Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St. Aubin BP 48, 91192 Gif sur Yvette, France. E-mail: laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr

^b Institut de Chimie de Nice, UMR 7272 CNRS, University Nice Sophia Antipolis, 28 avenue Valrose, 06108 Nice, France

^c Université de Bordeaux-CNRS-CEA, CELIA, UMR 5107, 33405 Talence, France

^d LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

^e School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available: Compilation of literature values, and those obtained in this work of the mean $b_i^{(+1)}$ values for ionization from the HOMO and HOMO-1 orbitals of *1R*-*R*(+)-camphor; compilation of literature values, and those obtained in this work of the mean $b_i^{(+1)}$ values for ionization from the HOMO orbital and A band of *1R*-*S*(-)-fenchone; observed enantiomeric excesses ratio for camphor and fenchone at the photon energies where both enantiomers were measured; computed isosurface plots showing the electronic density for the HOMO orbitals of *1R,4R*-camphor and *1R,4S*-fenchone. See DOI: 10.1039/c6cp01293k

where b_1 is the so-called dichroic parameter. The corresponding asymmetry factors are large (up to a few tens of %) because PECD emerges in the pure electric-dipole approximation, and PECD is therefore orders of magnitude more intense than other chiroptical probes, such as circular dichroism in absorption, requiring interaction with weaker (magnetic and quadrupolar) terms.⁸ As found for other chiroptical parameters, b_1 is anti-symmetric with the switching of either enantiomers or light helicity.

In the context of molecular photoionization, b_1 depends on both the initial-state (orbital) and final state (continuum).^{9,10} However, unlike the usual cross section σ or the asymmetry parameter β , this new observable has a pure quantum origin in the scattering of the outgoing electron by an intrinsically chiral potential, being also fully dependent on the sine of the relative phase between adjacent outgoing partial wave continuum functions.⁵ This phase dependence makes b_1 a very sensitive probe of the whole molecular potential, much more so than σ or β , with a demonstrated dependence on conformers,^{11–15} chemical substitution,^{16,17} dimerization¹⁸ and clustering,^{19,20} and even vibrational-dynamics.^{21,22}

PECD possesses, therefore, a real analytical potential in the gas phase (*i.e.* in a solvent-free environment) which has recently been the driving force for a new emerging field of table-top PECD experiment based on fs laser ionization: UV-resonance-enhanced multi-photon ionization (REMPI) PECD^{23–28} or 1-photon VUV PECD by High Harmonic Generation (HHG).²⁹ These experiments are paving the way towards a potentially very sensitive analytic use of PECD for enantiomeric separation on mass-selected samples,³⁰ competing with other promising and emerging enantiomeric probes in the gas phase such as the one based upon phase-sensitive microwave spectroscopy.^{31–33} A natural step further will be the development of Time-Resolved (TR)-PECD to probe stereo-chemical reactions of chiral systems in real time.

Most of the pioneering SR-based experiments^{34–36} as well as the new generation of laser-based PECD experiments, were performed on the monoterpenes camphor and/or fenchone,^{24–26,30,37} two isomeric forms of a rigid, single-conformer, bi-cyclic ketone, quite easy to bring in the gas phase, and that can both be considered as showcases for molecular chirality. Note that fenchone has also been used to demonstrate a pioneering chiroptical method based upon High Harmonic Generation (HHG) from a chiral molecule,³⁸ and both isomers have been studied by REMPI-UV Ion Yield CD.³⁹ To be validated in sensitivity and reliability laser-based PECD experiments need benchmarking with data obtained with more well-established and controlled experiments such as the one that can be carried out with pure-CPL SR sources. This is one of the motivations for the present study, which provides for the first time complete and very accurate measurements of b_1 parameters for the two outermost orbitals of camphor and fenchone up to $h\nu \sim 16$ eV. Indeed, in the past some of us^{34,36,40} and other authors³⁵ published some data for these molecules but, because of technical SR light source limitations at the time, there were uncovered regions of the spectrum—notably in the crucial 10 to 15 eV

photon energy range for which theoretical models^{36,41} predict large oscillations of b_1 . The benchmarking of theory *versus* experiment, in this specific range, with very accurate data obtained with a state-of-the-art double imaging electron/ion coincidence (i^2 PEPICO) spectrometer set-up and quasi-perfect CPL is the second motivation of the present study, especially in a context where multi-photon/high field PECD modeling has just been initiated on these showcase molecules.^{42,43} The precision of the measurements we provide are such that departures from perfect enantiopurity in the sample we purchased could be detected, quantified, and corrections applied to the measured b_1 parameter, all perfectly corroborated by an independent analysis performed *via* chromatographic techniques. Establishing this new standard of accuracy, in terms of enantiomeric excess measurement *via* PECD, became an important issue that we also focused on in the course of the data analysis.

Finally, and this is an important goal of this work, the observation of PECD for various valence orbitals for both fenchone and camphor, which only differ by the position of two methyl groups, will allow us to expand our previous knowledge⁴⁰ on the sensitivity of valence-shell PECD to isomerism which in this case cannot be detected from the shape of the photoelectron spectra.

2. Experimental methods

Both *R*- and *S*-fenchone and *R*- and *S*-camphor were obtained from Sigma-Aldrich with a chemical purity above 98%. In the case of fenchone, the optical rotations quoted in the bottle labels for both enantiomers ($[\alpha]_D^{24} = -50.5^\circ$ for the *R* and $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$ for the *S*) suggested a difference in enantiopurity, with an *R/S* ratio of 0.81. For camphor, the optical rotations quoted in the chemical analysis of the particular lots used ($[\alpha]_D^{24} = +44.6^\circ$ for the *R* and $[\alpha]_D^{20} = -43.5^\circ$ for the *S*), led to an *R/S* ratio of 1.02. Therefore, we decided to analyze the exact enantiopurity of the purchased samples with multi-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOFMS).⁴⁴ The GC × GC column set consisted of a Chirasil-Dex CB (for fenchone) or Hydrodex-β-6-TBDM (for camphor) primary column modulator-coupled to a DB Wax secondary column. Temperature program was adapted to achieve maximum peak resolution. Secondary column was operated with 30 °C off-set. Modulation period of 3 s was applied. Helium was used as carrier gas at a constant flow of $\bar{u} = 1$ mL min⁻¹. Sample volumes of 1 μL were injected in the split mode at an injector temperature of 230 °C. The TOF-MS was operated at a storage rate of 150 Hz, with a 25–500 amu mass range. Data were acquired and processed with LECO Corp ChromaTOF™ software. Samples of *S*- and *R*-enantiomers with the concentration 10⁻³ M were injected several times in order to obtain statistically relevant ee values.

PECD experiments were performed on the SAPHIRS end-station⁴⁵ of the VUV synchrotron beamline DESIRS,⁴⁶ at the French synchrotron facility SOLEIL. Each enantiomer of each molecule was directly placed into a temperature-controlled in-vacuum stainless steel oven. The reservoir was gently heated

at 40 °C and the resulting vapor was mixed with 0.5 bars of He and adiabatically expanded through a 70 μm nozzle. After traversing a differentially pumped chamber with two $\phi = 1$ mm skimmers, the collimated molecular beam crossed the synchrotron radiation at a right angle.

Tailored polarized light was provided by the HU640 electromagnetic undulator of DESIRS, set in the so-called “pure CPL mode” and monochromatised with the 200 lines per mm grating of the 6.65 m normal incidence monochromator. For photon energies below 15 eV, a gas filter located upstream the monochromator was filled with Kr or Ar to remove the high harmonics from the undulator.⁴⁷ The monochromator slits were merely set to avoid saturation of the charged particle detectors, providing energy resolutions between 6 meV at the lowest photon energy, and 11 meV at the highest. The full polarization ellipse, including the unpolarized component, was measured *in situ* at the sample level with a dedicated polarimeter,⁴⁸ and was found to be quasi-purely circular, with absolute circular polarization rates (S_3) values of 0.99 ± 0.01 over the whole photon energy range⁴⁶ which we have used to normalize the experimental PECD values. Further and more complicated corrections to the PECD values due to S_1 and S_2 terms can be neglected in view of the polarization purity. In addition, the stability of S_3 over time is routinely confirmed by frequent polarimetry checks.

Electrons and ions formed in the interaction region are accelerated in opposite directions by a continuous electric field perpendicular to the molecular and synchrotron beams. A complete description of the DELICIOUS3 $^1\text{PEPICO}$ spectrometer used in this work and its performances has been reported elsewhere.^{45,49} Briefly, it consists of an electron velocity map imaging (VMI) analyser coupled to a modified ion Wiley–McLaren imaging spectrometer. Electron and ion arrivals are correlated in time and therefore the photoelectron VMI images can be obtained and filtered as a function of ion mass and translational energy. Photoelectron spectra (PES) and angular parameters are then extracted from the Abel inversion of the VMI image using a least squares fitting of previously computed forward Abel functions.⁵⁰ For the PECD measurements, typically a total of around 20 images are obtained at a given fixed photon energy for a given enantiomer with alternating light helicities, switched every 15 min. The images are then summed according to the light helicity to provide a single pair composed of the left (LCP) and right (RCP) circularly polarized measurements. The PES is then obtained by Abel inversion of the LCP + RCP image with a kinetic energy resolution of 3% for the fastest electrons, while the $b_0 b_1$ term, where b_0 is the total cross-section of ionization of a given electronic band as given by the integral of the PES, is obtained from the LCP–RCP difference, leading to the final PECD, $2b_1$, through normalization by b_0 (see ref. 36 for a complete description of the procedure). The statistical error bars are given as the standard error on the principle that each image pixel acts as an independent counter that follows a Poisson distribution, with the associated error properly propagated through all subsequent operations. Systematic errors are estimated by comparison of both enantiomers’ data, which should exhibit perfect mirroring behavior.

3. Results and discussion

3.1 Camphor data

Fig. 1 shows the typical data recorded in these experiments, in this case for *R*- and *S*-camphor at 12.3 eV. Several features mentioned in the introduction can be readily observed in the figure. Indeed the large asymmetry observed with PECD up to 12% means that it is readily visible even in the raw non-inverted 2D-difference images shown in Fig. 1a and b. The strong initial orbital dependency is also appreciated with the sign and magnitude changing for different electronic bands across the image radius. Moreover, the PECD value in Fig. 1c oscillates several times between IE = 10 and 12 eV. These oscillations, although not seen in the VMI-PES concurrently recorded with our spectrometer, are real and exceed our error bars. They are perfectly mirrored in the *R*- and *S*-enantiomer curves as anticipated from the anti-symmetry of the b_1 coefficients for the two enantiomers,

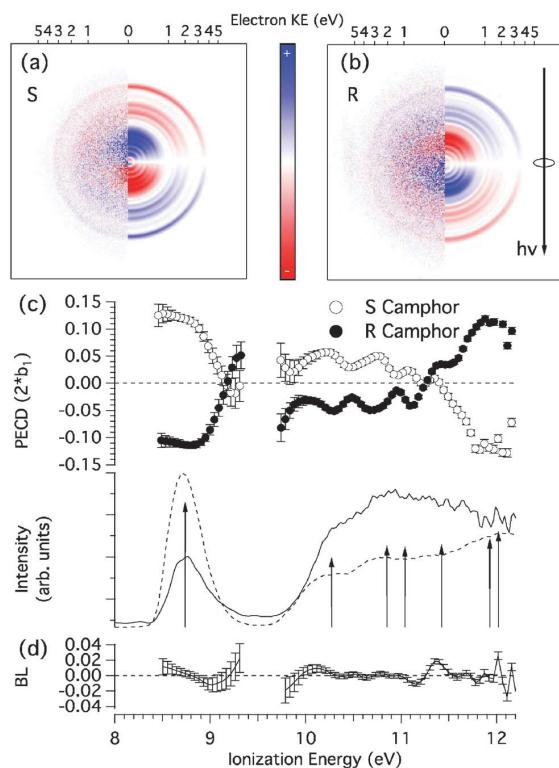


Fig. 1 VMI difference images (LCP–RCP) recorded at $h\nu = 12.3$ eV for 1*S*,4*S*-camphor (a) and 1*R*,4*R*-camphor (b) enantiomers. The left-half images show raw 2D-projections, and the right half the corresponding Abel inverted image (c) PECD (open and filled circles) and PES (solid line) extracted from inversion of the total and difference images. For clarity, the PECD is only shown for energies where the PES signal is higher than 10% of the maximum. The data have been normalized by S_3 and the ee measured by GC × GC-TOFMS. (d) PECD baseline (BL) obtained as the mean value of the *S* and *R* PECD curves. Error bars are obtained according to the description written at the end of the experimental section. A higher resolution PES obtained at $h\nu = 95$ eV is also represented (dashed line) along with the calculated values (arrows), both taken from ref. 51.

showing the high quality of the data. The mirroring is explored in Fig. 1d, by plotting the mean value or baseline

$$BL = \frac{PECD_R - PECD_S}{2}.$$

Deviation from the ideal value of zero could be ascribed to statistical error (different S/N), to systematic error (e.g. residual instrumental asymmetry), or to different enantiopurity. In the higher resolution PES recorded by Rennie *et al.*⁵¹ with a hemispherical analyzer the electronic band structure is slightly more marked and seen to correlate with the PECD changes. The OVG calculations published by Rennie *et al.* also correspond to the observed oscillations, which highlights the enhanced sensitivity of PECD to electronic structure when compared to usual observables such as ionization cross-sections—even in the case of congested electronic bands as already observed in camphor³⁶ and glycidol.¹³

The onset of camphor parent ion fragmentation is ~9.7 eV, with the parent ion rapidly disappearing as photon energy is increased (less than 10% of parent yield remains at 10.0 eV). The first electronic band seen in Fig. 1c, which corresponds to ionization of the HOMO orbital localized onto the carbonyl oxygen lone pair, results solely in the production of parent ion. Thus, by filtering the electron images according to the coincident parent ion mass, the electrons ejected from the HOMO can be better isolated. This becomes³⁶ extremely useful at high photon energies where the moderate resolution of the VMI leads to overlap between the HOMO and the inner orbital bands. Fig. 2 illustrates the result of applying the filtering for the parent ions at $\hbar\nu = 12.3$ eV, and can be directly compared to Fig. 1. It is clear that the mass-filtering removes the contribution from inner orbitals since these lead to fragmentation. Conversely, to obtain the PECD of the deeper-lying orbitals, we have obtained the electron images correlated to the fragment

ions only, so ensuring removal of any contribution from the HOMO orbital electron data. This treatment is especially effective when the HOMO and HOMO–1 orbitals have b_1 parameters of opposite sign, and so might tend to cancel if unresolved, as happens here in certain regions of photon energy. For instance, at $\hbar\nu = 12.3$ eV the weighted HOMO $|b_1|$ values obtained from Fig. 1c (unfiltered) and Fig. 2 (filtered) are 0.055 and 0.058, respectively, a discrepancy in the unfiltered data of 5% due to the small overlap between HOMO and HOMO–1.

In addition, the double imaging coincidence scheme permits removing common background impurities such as water, N₂, O₂, which would increase the achiral content in the total signal used for normalization and therefore decrease the observed PECD. Overall, the procedure dramatically increases the signal-to-noise ratio with respect to previous non-coincident data^{36,40} recorded for camphor and fenchone, as evidenced with the low error bars and excellent mirror behavior. Indeed, in Fig. 1c the PECD baseline, BL, barely deviates from the ideal zero value over the whole kinetic energy range, with a weighted mean value of 0.0003 ± 0.0005 . Deviations from zero outside of the given error bars are ascribed to systematic errors. It is worth noting that the R and S measurements correspond to two different experiments spaced by one month. In Fig. 2, the parent-coincident data show small deviations from perfect mirroring behavior, associated to the lower overall signal. Even in this case, however, the PES intensity weighted integral of the baseline, BL, over the FWHM of the HOMO band is very close to zero, 0.0005, so that the mean b_1 values across the HOMO and HOMO–1 regions (see text below and Fig. 3 and 4) will have very similar absolute values for both enantiomers within the given error bars—provided both have the same enantiopurity.

However, at the photon energies where both enantiomers were recorded (12.3 and 15.0 eV), we initially found that the raw, uncorrected magnitude of the HOMO band PECD measured for the R enantiomer was slightly smaller than that of the S, leading to a $PECD_R/PECD_S$ average ratio of 0.97 ± 0.02 , as derived from the uncorrected data presented in Fig. S1(a) (ESI†). It is known that the magnitude of measured asymmetries will scale linearly with the absolute value of the enantiomeric excess (ee) as defined by $([R] - [S])/([R] + [S])$ where [R] (resp. [S]) corresponds to the concentration of the R (resp. S) enantiomer, and this therefore suggests some variation of the relative enantiopurity of the two commercial samples with an ee ratio of 0.97 ± 0.02 , surprisingly quite different from the value of 1.02 that could be inferred from the optical rotation data provided by Aldrich (see Experimental methods above). We therefore took additional steps to verify purity of our samples analyzing them by chiral-sensitive GC × GC-TOFMS to obtain a precise value of the ee. The results of the chromatographic analysis are shown in Table 1. The agreement between ee ratio deduced from these PECD data and the absolute ee obtained by GC × GC-TOFMS is remarkable, as are the experimental PECD error bars. The presented data of Fig. 1, and that discussed further below discussed were subsequently corrected for these reduced ee ratios, to represent the enantiopure values for PECD.

The importance of the quality of the circular polarization needs also to be highlighted because the measured b_1 is directly

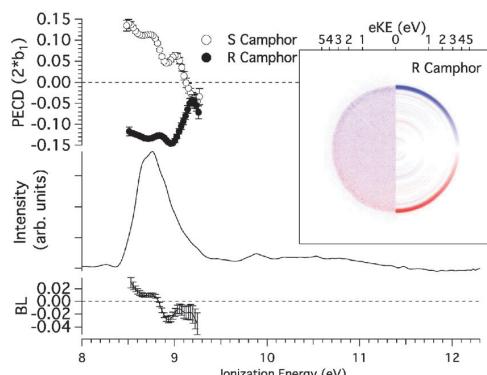


Fig. 2 PECD (open and filled circles) and PES (solid line) extracted in coincidence with parent ions (m/z 152, plus 153 and 154 to take into account the ^{13}C contributions) recorded for 1R,4R- and 1S,4S-camphor at $\hbar\nu = 12.3$ eV. The data have been normalized by S_3 and the ee measured by GC × GC-TOFMS. The bottom-left axis represents the PECD baseline (BL) extracted as the mean value of the R and S PECD curves. The inset shows the raw (left) and Abel inverted (right) difference image for 1R,4R-camphor corresponding only to photoelectrons correlated to parent ions.

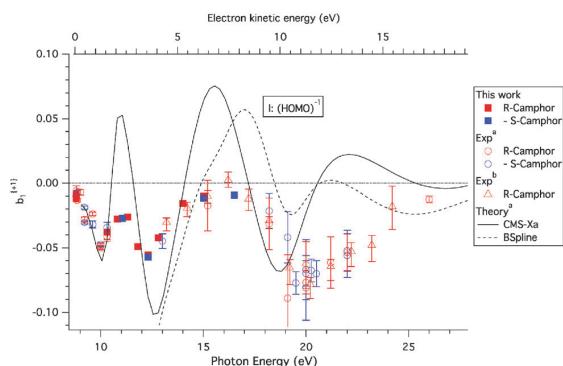


Fig. 3 Mean chiral parameter (b_1) for ionization of the HOMO orbital of camphor obtained at different photon energies. The markers represent experimental measurements while the lines correspond to two different scattering models. The S-enantiomer data have been negated. For some of the data points, the statistical error bars are not visible because they are smaller than the point width (see Table S1, ESI†). The values in this work have been normalized by S_3 and the ee measured by GC × GC-TOFMS.

^a From ref. 36. ^b From ref. 35.

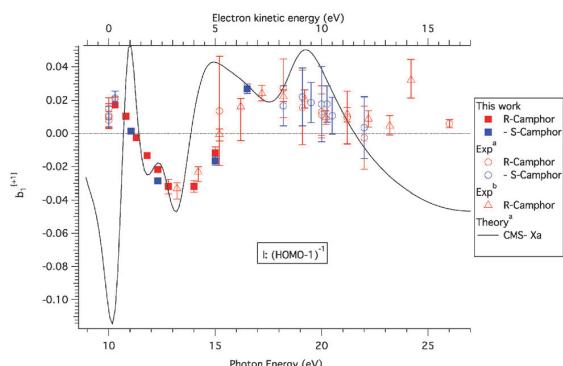


Fig. 4 Mean chiral parameter (b_1) for ionization of the HOMO-1 orbital of camphor, corresponding to the binding energy region 10–10.3 eV, obtained at different photon energies. The markers represent experimental measurements while the line correspond to the CMS-X α scattering models. The S-enantiomer data have been negated. For some of the data points, the statistical error bars are not visible because they are smaller than the point width (see Table S1, ESI†). The values in this work have been normalized by S_3 and the ee measured by GC × GC-TOFMS. ^a From ref. 36. ^b From ref. 35.

proportional to S_3 . A low absolute value of S_3 will at best—when it is known—lead to a decreased sensitivity to chirality by increasing the error bar on b_1 and, at worst—if not recognized—lead to incorrect PECD amplitudes. The argument must be also extended to cases where the Stokes parameters S_1 and S_2 defining respectively the linear polarization rates with respect to normal and 45° tilted axis, are non-zero. In such cases, if the usual anisotropy parameter β is non-zero, the S_1 and S_2 contributions to the photoelectron angular distribution (PAD) need to be taken into account. This would be a severe issue in the case of a VMI spectrometer relying on Abel inversion of a 2D image (*i.e.* without electron time-of-flight available to provide a direct 3D

Table 1 GC × GC-TOFMS analysis of the supplied fenchone samples, along with the relative ee measured by PECD

Sample	GC × GC-TOFMS		PECD	
	Enantiomeric excess (%)	Chemical purity ^b (%)	$ ee_R/ee_S $	$ ee_R/ee_S $
R-(+)-Camphor	+96.7 ± 0.9 ^a	>99.9	0.979(9) ^a	0.97(2) ^c
S-(−)-Camphor	-98.7 ± 0.1 ^a	>99.9		
R-(−)-Fenchone	+82.1 ± 0.5 ^a	>99.9	0.821(5) ^a	0.82(1) ^c
S-(+)-Fenchone	-99.90 ± 0.03 ^a	>99.9		

^a 3σ error bars. ^b Not considering non-volatile or solvent species. ^c 1σ error bars.

momentum determination) since only the cases where the axis of symmetry given by the light's polarization state is contained within the detector plane can be properly treated. However, in the case of the present experiments, the DESIRS beamline delivers quasi-perfect CPL and the undesirable effects cited above do not apply here. Also, the error bars on the S_3 measurement are negligible and do not increase those of b_1 .

The data shown in Fig. 1 and 2 can be obtained at different photon energies in order to study dynamical effects such as the dependence on electron kinetic energy or the effects of continuum resonances. For this, the orbital-specific PECD has been extracted by taking the PES intensity weighted average of b_1 over the FWHM of the corresponding electronic band. The results are given in Fig. 3 and 4 for the HOMO and HOMO-1 of camphor, which also compile the data from previous works. The HOMO-1 data have been obtained by filtering the electron images on the sum of the camphor fragments (discarding therefore the parent contribution) and by considering the binding energy range 10.0–10.3 eV as in ref. 36. Note that for the sake of providing highly accurate benchmarking PECD data, we list in Table 1 of the ESI† the corresponding new b_1 values.

The new data on the HOMO orbital of camphor, as given by the solid squares in Fig. 3, fit very well with previous existing data recorded below 10 eV and above 13 eV although they have much better accuracy. The completion of the 10–13 eV photon energy range is extremely useful since in this range the CMS-X α model³⁶ made predictions of oscillations in the PECD which are now clearly evident in the experimental data. While these fixed equilibrium geometry calculations appear to overemphasize the magnitude of the swings experimentally observed in the 10–17 eV range, they do capture the essence of the energy dependent variation in b_1 . One may speculate that allowance for vibrational motion averaging in such calculated PECD might attenuate the swing in b_1 values suggested by experiment. An alternative calculation, the density functional based B-spline model of Stener *et al.*⁴¹ has previously been reported and compared. In the case of core shell C1s ionization of camphor, both models give very comparable results in close agreement with the experimental data.⁴¹ Unfortunately, due to limitations in the LB94 exchange–correlation potential employed for these B-spline calculations the scattering potential generated for the valence ionization was too attractive, and consequently the available B-spline model predictions do not cover this crucial first few eV above the HOMO ionization threshold.

In the case of the HOMO–1 orbital, as shown in Fig. 4, the new data in the 10–13 eV range display a reversed PECD asymmetry, as compared to the HOMO orbital, as the b_1 parameter flips sign. This experimentally observed behavior is well reproduced by the CMS-X α model calculations until, in the first eV above threshold, the model predicts a spurious unobserved swing in b_1 . Such low energy electrons will, of course be especially sensitive to the subtleties of the molecular potential, making this region especially challenging for calculation. Nevertheless, the overall experiment/theory is satisfactory.

3.2 Fenchone data

In Fig. 5 and 6 we present photon energy dependent PECD data for the HOMO and the HOMO–1 orbital ionizations of fenchone, obtained following a similar procedure outlined for camphor. In particular, the same PEPICO filtering treatment, to decipher the HOMO and HOMO–1 contribution has been applied to fenchone since the two molecules exhibit the same fragmentation pattern with HOMO orbital ionization leaving an intact molecular ion, while the inner orbitals leads to the cation fragmentation.

Pre-alerted by previous reports^{25,37} that similarly sourced commercial fenchone samples may not be enantiopure, and by our own experience with camphor (above), we took additional steps to verify purity of our fenchone samples. The two different enantiomeric samples of fenchone were analyzed by GC \times GC-TOFMS to obtain a precise value of the ee. The results of the chromatographic analysis are shown in Table 1. While the S-fenchone sample was perfectly enantiopure, the nominal R-fenchone sample, had an ee of $82.1 \pm 0.5\%$. Note that here the error bars are given by the 3σ statistical distribution analysis of the ee measurements over 10 injections into the GC \times GC-TOFMS apparatus.

While treating the fenchone PECD data we could infer such an enantiopurity difference between the two samples of fenchone

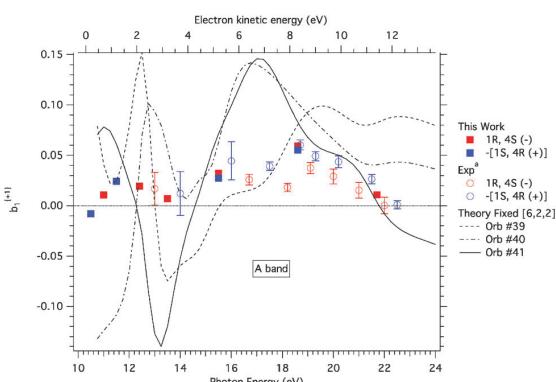


Fig. 6 Mean chiral parameter (b_1) of the A band, corresponding to the binding energy region 10.05–10.61 eV of fenchone obtained at different photon energies. The data in this work are normalized to S_3 and to the absolute ee as provided by GC \times GC-TOFMS. The markers represent experimental measurements while the lines correspond to two different CMS-X α models. The S-enantiomer data have been negated. For some of the data points, the statistical error bars are not visible because they are smaller than the point width (see Table S2, ESI†). ^a From ref. 40.

since at the three photon energies for which we had measured the PECD for both enantiomers (9.4, 15.5 and 18.6 eV) we observed systematically lower magnitudes for the b_1 values of the R-sample. The average ratio of the b_1 absolute values for the R-, S-enantiomer pairs at these three photon energies, weighted by the standard deviation, provides us with ee[R]/ee[S] ratio of 0.82 ± 0.01 , as deduced from data presented in Fig. S1(b) (ESI†), in perfect agreement to the 0.821 ± 0.005 obtained from the GC \times GC-TOFMS analysis (see Table 1). All the new data presented here in figures (and including Table S2, ESI†) have been corrected for the reduced sample enantiopurity, as was done earlier with our camphor data.

In a more extensive study using REMPI-PECD Kastner *et al.*⁵² have similarly demonstrated relative ee determinations with better than 1% uncertainty for fenchone mixtures spanning the full range (0–100%). However, as compared to this latter method, the i^2 PEPICO experiment provides the capability for ion mass-tagged PECD measurement. This allows for the simultaneous enantiomer specific analysis of multi-component mixtures which was proposed and demonstrated for a mixture of chiral and non-chiral species – spurious achiral decomposition product of alanine¹⁵ – and for prepared mixtures of chiral compounds by Rafie Fanood *et al.*³⁰ In that later case an ee measurement on a component present in chiral mixture was made with 20% uncertainty, the limitation being the restricted data rate in that work. The present result confirms that this is not a fundamental restriction and that mass-selected PECD can be used for analyzing gas phase enantiomeric excess with precision in the $\pm 1\%$ range. This is not far below chiral chromatographic measurement precision and very competitive with other gas phase chiroptical methods for relative ee determination, such as the one based upon microwave three-wave mixing.^{33,53} Note that in addition, PECD-PICO may as well provide the chemical purity (by MS-TOF analysis of the coincident cation) at the

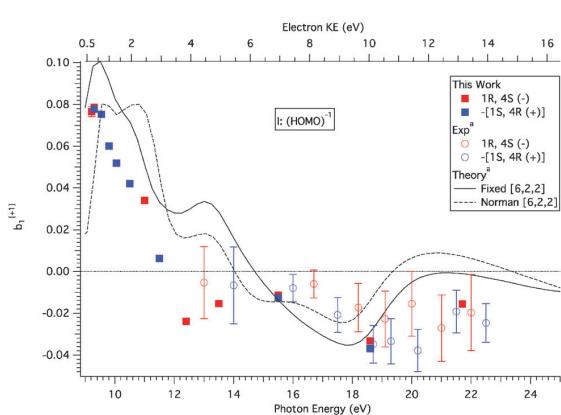


Fig. 5 Mean chiral parameter (b_1) for ionization of the HOMO orbital of fenchone obtained at different photon energies. The values in this work are normalized to S_3 and to the absolute ee as provided by GC \times GC-TOFMS. The markers represent experimental measurements while the lines correspond to two different CMS-X α models. The S-enantiomer data have been negated. For some of the data points, the statistical error bars are not visible because they are smaller than the point width (see Table S2, ESI†). ^a From ref. 40.

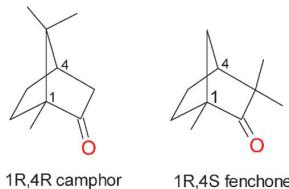
same time as the relative enantiopurity for each mass-selected species (by PECD).

The new measurements provide b_1 data for fenchone below 12 eV photon energy, where previously none had been published. The CMS-X α modeling predicts for the HOMO orbital (Fig. 5) an intense asymmetry in the first few eV kinetic energy (KE) range, followed by a sign change of the asymmetry at increasing photon energies. These features are reproduced by the experimental data. However, and unlike the clearer case of camphor, the situation of the "HOMO-1" orbital in fenchone (Fig. 6) is more complex since due to our limited electron energy resolution and to the congestion of the PES, what we labeled as "HOMO-1" is in fact a mixture of several closely lying electronic orbitals such as the one labeled 39, 40 and 41 in ref. 40. In consequence the b_1 value observed in the A band (10.05–10.61 eV binding energy range) represents a blend of these individual ionizations. The comparison with the theoretical modelling of the various contributing orbitals is consequently not straightforward, although at high energy all calculations agree toward the same sign of b_1 , corresponding to the experimental observations *i.e.* fixing the absolute configuration.

3.3 Camphor/fenchone comparison: sensitivity to isomerism

The sensitivity of PECD to chemical substitution in oxirane derivatives has been studied in the past theoretically¹⁶ as well as experimentally¹⁷ and strong effects upon substitution were reported even when the initial orbital appeared identical for all molecules and not centered onto the substituted chemical group. Even more spectacular are effects, as seen here, concerning pure isomers with the same chemical formula and the same localization of the HOMO orbitals as shown in Fig. S2 (ESI[†]). In this respect, Powis *et al.*⁴⁰ already commented on the different PECD values measured on camphor and fenchone, albeit in an energy range restricted to electron KE > 4 eV for the HOMO orbital. Here we can now extend this comparison to the threshold energy regions, which are known to be the most sensitive to the molecular potential.⁷ The HOMO orbital in both molecules is a localized 2p lone pair of the carbonyl oxygen (see Fig. S2, ESI[†]). The corresponding hole in the unrelaxed cation potentials used for the CMS-X α calculations is consequently similarly localized. The good CMS-X α theory/experiment agreement that is evident, even within a few eV of the ionization threshold (Fig. 3 and 5) is then possibly attributable to relative accuracy with which the atomic-site partitioning of the multiple scattering potential model can reproduce this potential. Supporting this, ionization of the highly localized C1s orbital by soft X-ray SR in early studies of camphor and fenchone is similarly well described by the CMS-X α calculations. In contrast, the more delocalized HOMO-1 ionizations give rise to PECD behavior which as discussed above is less well described by the CMS-X α calculations in the low energy region.

Turning to a broader comparison of these molecules, both are rigid single-conformer structures whose isomerism can be reduced to the shift of two methyl groups (see Scheme 1) from a top position to a side one, none of them being directly connected to the asymmetric carbons (C1, C4) nor to the carbonyl



Scheme 1 Structure of the camphor and fenchone molecules.

group—in other words the isomeric changes are remote from the chiral centers and the localized HOMO orbitals. Fig. 7 shows the PES and PECD obtained at photon energies of 10.3 and 10.5 eV for 1R,4R(+)-camphor and 1R,4S(-)-fenchone respectively. The two photon energies are close enough so that dynamical effects would be marginal, so we can compare directly the data. The figure shows similar PES for both molecules, except for an energy shift due to the small ionization energy difference (fenchone is 180 meV lower than camphor^{40,51}). The PECD curves, however, show a striking difference with opposite sign for the same absolute configuration of the two molecules. Here, note that absolute configuration of the C4 asymmetric carbon is fixed by the rigid cycle; the change in labelling from 4R (camphor) to 4S (fenchone) is due to a change in priority assigned by the Cahn-Ingold-Prelog nomenclature rules rather than a rearranged molecular configuration. Therefore, the natural comparison is shown in Fig. 7 and Scheme 1, *i.e.* between 1R,4R(+)-camphor and 1R,4S(-)-fenchone. In this respect the quasi-mirroring of the PECD curves appearing in Fig. 3 is quite spectacular since it shows, that at 10.3/10.5 eV photon energy the two isomers behave nearly as opposite enantiomers while they have in fact the same absolute configuration!

A marked difference between REMPI-PECD measurements on fenchone and camphor at a single given energy was also reported by Lux *et al.*,^{24,25} especially for the odd C_n ($n > 1$) parameters describing the high-order multi-photon electron angular distribution. Of course the role of the intermediate resonant state adds additional complexity to the interpretation of such results. Indeed, in the REMPI-PECD case, the origin

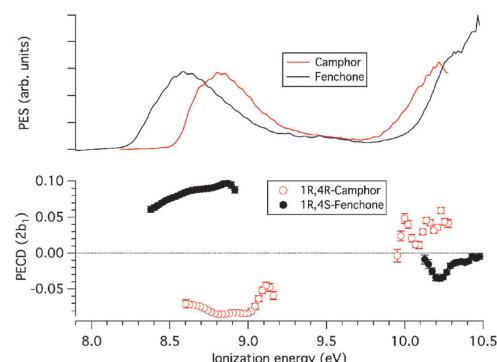


Fig. 7 PES and PECD for *R*-camphor (red) and *R*-fenchone (black) recorded at $h\nu = 10.3$ eV and 10.5 eV respectively. The data have been normalized to S_3 and the absolute ee as provided by GC × GC-TOFMS.

may also lie in the resonant excited intermediate state which can also differently select, and align, the two isomers. Such a structure-specificity in REMPI experiments is a well known process which has been recently applied to measure conformer-specific response in absorption CD.⁵⁴ In the present work, the b_1 sign inversion makes this isomerism phenomenologically quite striking but its origin is also very clear being, in a one-photon ionization regime, purely due to the multiple scattering of the outgoing electron in the chiral potential of the molecule.

The comparison between 1R-camphor and 1R-fenchone PECD spectra is shown across the full photon energy range studied in Fig. 8 and 9 for respectively the first (HOMO–1 channel) and second PES bands. In a previous study carried out with photon energies above 13 eV,⁴⁰ a difference between the b_1 curve for the HOMO orbitals of fenchone *versus* camphor was observed mainly as a difference in amplitude in the 18–22 eV range, *i.e.* KE of \sim 9–13 eV, corresponding to a shape resonance. These are known to be sensitive to molecular structures. Here (Fig. 8) the new PECD data show a far more striking signature of isomerism, in the KE = 0–5 eV region. Although it is also quite evident in the A band PECD (Fig. 9), this enhanced sensitivity is especially marked for electrons ejected from the HOMO orbital. There is a totally different behavior of the b_1 parameter, in terms of oscillation pattern and sign, for the same absolute configuration. With caveats discussed above, b_1 is very well reproduced by the CMS-X α modeling.

In a more general context the enhanced sensitivity of the chiral parameter b_1 to the molecular potential—and thus to effects such as isomerism, chemical substitution, conformers, vibrational dynamics, clustering—has been discussed previously^{3,6,7} and arises from the strong dependence on the phase shifts of the different outgoing partial waves that interfere in the scattering process.⁵ This dependency has been shown to be much more marked in the dichroic parameter b_1 than in the anisotropy parameter β or in the cross section,¹⁶ so that tiny changes in the

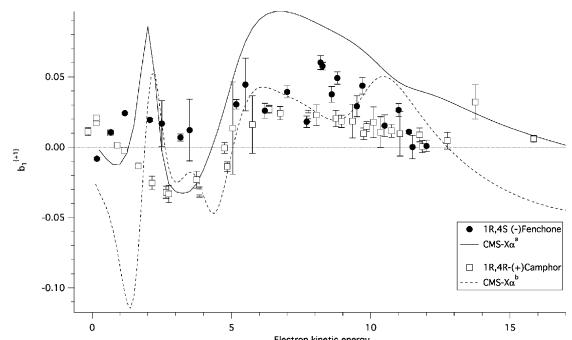


Fig. 9 Chiral parameter (b_1) for the A region of R-fenchone and ionization from the HOMO–1 orbital of R-camphor. The points represent all the available experimental data in the literature (S enantiomers negated), including the present work, while the lines correspond to CMS-X α calculations. In the case of fenchone, an average theoretical curve of three orbitals (#39, #40 and #41) weighted by their cross sections is shown. The data have been normalized to the absolute ee as provided by GC \times GC-TOFMS.

^a From ref. 40. ^b From ref. 36.

molecular potential will have a much larger effect on this new observable (b_1) accessible on randomly-oriented chiral targets. In contrast to b_1 , numerical computations of the β parameter of fenchone⁴⁰ and camphor⁴¹ lead to very similar, non-distinguishable behaviour with photon energy. The present results also confirm that the enhanced sensitivity of PECD to the molecular potential is especially marked for slow electrons as already pointed out in the case of conformers^{14,15} and dimers.¹⁸ Finally, this sensitivity to isomerism confirms also that PECD is a long-range effect, at least for slow electrons, since in the case of camphor the methyl groups are localized quite far from the site of the ionized orbital.

Because PECD happens during the scattering process, it also observed upon inner-shell ionization from spherical orbitals, and some difference have also been found in the PECD from C1s ionization of camphor and fenchone.⁵⁵ However these differences, mainly observed along the shape resonance above 10 eV KE, are much smaller than what is observed here for outer valence shell electrons. This difference of sensitivity to isomerism between core and valence ionization, clearly observed experimentally and simulated by theory, is *a priori* unexpected since in both cases the initial orbital is very localized, and in the same area in the molecule.

In a broader context of chiroptical spectroscopies, note that the micro-wave 3 wave-mixing technique has been shown to be also sensitive to isomerism able for instance to distinguish menthone from isomenthone.⁵⁶

4. Conclusions and future prospects

In this work we have experimentally studied the chiroptical PECD effect induced by one-photon valence-shell ionization in the VUV range of randomly-oriented enantiomers. We provide b_1 values on showcase chiral isomers camphor and fenchone with high accuracy since sources of systematic errors such as imperfect CPL or enantiopurity have been taken into account.

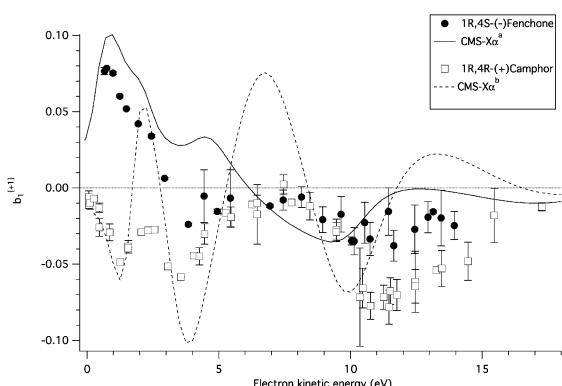


Fig. 8 Chiral parameter ($b_1^{(+1)}$) for ionization from the HOMO orbital of R-fenchone and R-camphor (S enantiomers negated). The points represent all the available experimental data in the literature, including the present work, while the lines correspond to CMS-X α calculations. The data have been normalized to the absolute ee as provided by GC \times GC-TOFMS.

^a From ref. 40. ^b From ref. 36.

We expect these data to be useful for the development and benchmarking of new PECD experiments, especially those involving VUV radiation based upon HHG and probably in the near future Free Electron Lasers (FELs).

In addition, in the context of a growing development of VUV/XUV CPL sources from FELs,⁵⁷ HHG,^{29,58,59} plasma-based laser⁶⁰ and associated polarizing optics,⁶¹ PECD could, like other dichroic effects,⁶² be used as a “molecular polarimeter template”, especially when either the β parameter is null or known, or when the linear polarization components of light (S_1 and S_2) are negligible, in which case accurate PECD benchmarking with the present data would allow the disentangling of the unpolarized component (S_4) from the circular one (S_3). This would be a complementary approach from the molecular polarimetry data deduced from molecular-frame photoelectron angular distributions (MF-PADs), recently demonstrated⁶³ and valid in the dissociative ionization continuum range of small molecules, *i.e.*, above 20 eV or so. We therefore hope in this context, to contribute to the expansion of the active field of polarization dependent short wavelength photodynamics with short pulses.

In the more fundamental context of the understanding of the PECD process itself, we found a remarkable agreement between the experimental data and the CMS-X α modeling of the HOMO orbital of both camphor and fenchone, even in the challenging low KE energy range. On the other hand some clear discrepancies remain. Owing to the size and lack of symmetry simplifications in these molecules, current methods rely on solving independent electron dynamics in single reference derived potential (either semi-empirical as in CMS-X α or DFT as in the B-spline method).⁴¹ Future developments are likely to introduce electron correlations into the $N - 1$ electron potential model, and the current experimental data could serve as a benchmark for judging performance of such developments. Equally, there is accumulating evidence of the need to take fuller account of vibrational motions in refining our understanding of PECD,²¹ something which is absent from the current capabilities of fixed-geometry computations.

Besides, the accuracy of the data we provide is such that limited departure from perfect enantiopurity in the samples we purchased could be detected, by the non-perfect mirroring of the *R/S* PECD data. The benchmarking *versus* a conventional chromatographic analytical method, highlights the interest and high accuracy, in the % range, of PECD as a precise enantioselective analytical tool in the gas phase. Especially when combined in with TOF mass spectrometry of the photoions, recorded in coincidence with the photoelectrons, *via* the so-called PECD-PICO scheme, we stress the ability to analyze a mixture of compounds simultaneously and to provide highly accurate relative ee measurement of each of these compounds, now with significantly improved accuracy over the first demonstrations of this capability.^{15,30} As compared to the well-established GC type of technique, PECD is a direct method with no derivatization, nor use of reagents, directly applicable in the gas phase, and which provides additional electronic information, as a multi-dimensional chiroptical probe (photon energy, electron energy, coincident ion mass).

Also as compared to the REMPI-PECD-PICO technique, there is no need here, in the VUV one-photon PECD-PICO approach for any chromophore absorbing in the UV range, so that the method is genuinely universal. We intend therefore in the near future to apply such a PECD-PICO scheme to disentangle the enantioselective composition of a complex mixture of samples.

Finally, our experimental data show a very striking signature of the profound sensitivity of PECD to isomerism with large and opposite asymmetries measured on the HOMO orbital of the same enantiomers of camphor and fenchone. This feature, especially marked for slow electrons, is very well reproduced by theory, while the same theory shows that the two isomers have similar anisotropy parameter β . This ability of PECD could be applied in the future in the field of gas phase chemical reactivity, in order to probe and disentangle isomers in chemical reactions involving chiral products, as for instance in combustion of biofuels. PECD, with its exquisite sensitivity to isomers would be, in this context of gas phase chemical reactions probed by photoionization, an additional observable to products appearance energies,⁶⁴ or even to the full PES of mass-selected species.^{65,66}

Acknowledgements

We are grateful to the general SOLEIL staff for running smoothly the facility under proposal 99150018 and 20140138. We also want to thank J.-F. Gil, J. Kruger and X. Tang for their help on the SAPHIRS experimental chamber.

References

1. B. Ritchie, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1976, **13**, 1411–1415.
2. I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 878–882.
3. I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 301–310.
4. N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil and U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1187–1190.
5. I. Powis, *Adv. Chem. Phys.*, 2008, **138**, 267–329.
6. L. Nahon and I. Powis, in *Chiral recognition in the gas phase*, ed. A. Zehnacker, CRC Press – Taylor & Francis, Boca Raton, 2010, pp. 1–26.
7. L. Nahon, G. A. Garcia and I. Powis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2015, **204**, 322–334.
8. N. Berova, K. Nakanishi and R. Woody, *Circular dichroism principles and applications*, Wiley-VCH, New York, 2nd edn, 2000.
9. S. Stranges, S. Turchini, M. Alagia, G. Alberti, G. Contini, P. Decleva, G. Fronzoni, M. Stener, N. Zema and T. Prosperi, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 244303.
10. D. Catone, M. Stener, P. Decleva, G. Contini, N. Zema, T. Prosperi, V. Feyer, K. C. Prince and S. Turchini, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 083001.
11. S. Turchini, D. Catone, G. Contini, N. Zema, S. Irrera, M. Stener, D. Di Tommaso, P. Decleva and T. Prosperi, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 1839–1846.
12. S. Turchini, D. Catone, N. Zema, G. Contini, T. Prosperi, P. Decleva, M. Stener, F. Rondino, S. Piccirillo, K. C. Prince and M. Speranza, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 1723–1732.

- 13 G. Garcia, L. Nahon, C. J. Harding and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1628–1639.
- 14 G. Garcia, H. Soldi-Lose, L. Nahon and I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 847.
- 15 M. Tia, B. Cunha de Miranda, S. Daly, F. Gaie-Levrel, G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 2765–2779.
- 16 M. Stener, G. Fronzoni, D. Di Tommaso and P. Decleva, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3284–3296.
- 17 G. A. Garcia, H. Dossmann, L. Nahon, S. Daly and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 16214–16224.
- 18 L. Nahon, G. Garcia, H. Soldi-Lose, S. Daly and I. Powis, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2010, **82**, 032514.
- 19 S. Daly, I. Powis, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose and L. Nahon, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 064306.
- 20 I. Powis, S. Daly, M. Tia, B. Cunha de Miranda, G. Garcia and L. Nahon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 467–476.
- 21 G. Garcia, L. Nahon, S. Daly and I. Powis, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2132.
- 22 I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 111103.
- 23 M. H. M. Janssen and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 856–871.
- 24 C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Q. Liang, J. Kohler, C. Sarpe and T. Baumert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 5001–5005.
- 25 C. Lux, M. Wollenhaupt, C. Sarpe and T. Baumert, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 115–137.
- 26 C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis and M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 234307.
- 27 M. M. Rafiee Fanood, I. Powis and M. H. M. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 11541–11546.
- 28 M. M. Rafiee Fanood, M. H. M. Janssen and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8614–8617.
- 29 A. Ferré, C. Handchin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pans, D. Staeder, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet and Y. Mairesse, *Nat. Photonics*, 2015, **9**, 93–98.
- 30 M. M. Fanood, N. B. Ram, C. S. Lehmann, I. Powis and M. H. M. Janssen, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7511.
- 31 D. Patterson, M. Schnell and J. M. Doyle, *Nature*, 2013, **497**, 475–477.
- 32 D. Patterson and J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 023008.
- 33 V. A. Shubert, D. Schmitz, D. Patterson, J. M. Doyle and M. Schnell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1152–1155.
- 34 G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebech, J. C. Houver, D. Dowek and I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 8781–8784.
- 35 T. Lischke, N. Böwering, B. Schmidtke, N. Muller, T. Khalil and U. Heinzmann, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2004, **70**, 022507.
- 36 L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. A. Mikajlo and I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 114309.
- 37 C. Lux, A. Senftleben, C. Sarpe, M. Wollenhaupt and T. Baumert, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2016, **49**, 02LT01.
- 38 R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez, J. Higuet, B. E. Schmidt, A. F. Alharbi, F. Légaré, V. Blanchet, B. Fabre, S. Patchkovskii, O. Smirnova, Y. Mairesse and V. R. Bhardwaj, *Nat. Phys.*, 2015, **11**, 654–658.
- 39 C. Loge and U. Boesl, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1940–1947.
- 40 I. Powis, C. J. Harding, G. Garcia and L. Nahon, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 475–483.
- 41 M. Stener, D. D. Tommaso, G. Fronzoni, P. Decleva and I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 024326.
- 42 I. Dreissigacker and M. Lein, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2014, **89**, 053406.
- 43 A. N. Artemev, A. D. Muller, D. Hochstuhl and P. V. Demekhin, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 244105.
- 44 C. Meinert and U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10460–10470.
- 45 X. Tang, G. Garcia, G. Jean-Francois and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, 2015, **86**, 123108.
- 46 L. Nahon, N. de Oliveira, G. Garcia, J. F. Gil, B. Pilette, O. Marcouille, B. Lagarde and F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.*, 2012, **19**, 508–520.
- 47 B. Mercier, M. Compain, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit and L. Nahon, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, **18**, 2533–2541.
- 48 L. Nahon and C. Alcaraz, *Appl. Opt.*, 2004, **43**, 1024–1037.
- 49 G. Garcia, B. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, **84**, 053112.
- 50 G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4989–4996.
- 51 E. E. Rennie, I. Powis, U. Hergenhahn, O. Kugeler, G. Garcia, T. Lischke and S. Marburger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2002, **125**, 197–203.
- 52 A. Kastner, C. Lux, T. Ring, S. Zullighoven, C. Sarpe, A. Senftleben and T. Baumert, *ChemPhysChem*, 2016, DOI: 10.1002/cphc.201501067.
- 53 D. Patterson and M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11114–11123.
- 54 A. Hong, C. M. Choi, H. J. Eun, C. Jeong, J. Heo and N. J. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 7805–7808.
- 55 V. Ulrich, S. Barth, S. Joshi, U. Hergenhahn, E. Mikajlo, C. J. Harding and I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 3544–3549.
- 56 V. Alvin Shubert, D. Schmitz and M. Schnell, *J. Mol. Spectrosc.*, 2014, **300**, 31–36.
- 57 E. Allaria, B. Diviacco, C. Callegari, P. Finetti, B. Mahieu, J. Viehaus, M. Zangrandino, G. De Ninno, G. Lambert, E. Ferrari, J. Buck, M. Ilchen, B. Vodungbo, N. Mahne, C. Svetina, C. Spezzani, S. Di Mitri, G. Penco, M. Trovó, W. M. Fawley, P. R. Rebernik, D. Gauthier, C. Grazioli, M. Coreno, B. Ressel, A. Kivimäki, T. Mazza, L. Glaser, F. Scholz, J. Seltmann, P. Gessler, J. Grünert, A. De Fanis, M. Meyer, A. Knie, S. P. Moeller, L. Raimondi, F. Capotondi, E. Pedersoli, O. Plekan, M. B. Danailov, A. Demidovich, I. Nikolov, A. Abrami, J. Gautier, J. Lüning, P. Zeitoun and L. Giannessi, *Phys. Rev. X*, 2014, **4**, 041040.
- 58 D. D. Hickstein, F. J. Dollar, P. Grychtol, J. L. Ellis, R. Knut, C. Hernández-García, D. Zusin, C. Gentry, J. M. Shaw, T. Fan, K. M. Dorney, A. Becker, A. Jarón-Becker,

[View Article Online](#)

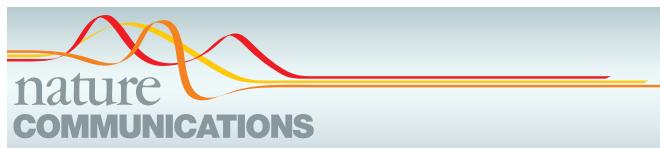
- H. C. Kapteyn, M. M. Murnane and C. G. Durfee, *Nat. Photonics*, 2015, **9**, 743–750.
- 59 O. Kfir, P. Grychtol, E. Turgut, R. Knut, D. Zusin, D. Popmintchev, T. Popmintchev, H. Nembach, J. M. Shaw, A. Fleischer, H. Kapteyn, M. Murnane and O. Cohen, *Nat. Photonics*, 2014, **9**, 99–105.
- 60 A. Depresseux, E. Oliva, J. Gautier, F. Tissandier, G. Lambert, B. Vodungbo, J. P. Goddet, A. Tafzi, J. Nejdl, M. Kozlova, G. Maynard, H. T. Kim, K. T. Phuoc, A. Rousse, P. Zeitoun and S. Sebban, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 083901.
- 61 J. Schmidt, A. Guggenmos, M. Hofstetter, S. H. Chew and U. Kleineberg, *Opt. Express*, 2015, **23**, 33564.
- 62 T. Mazza, M. Ilchen, A. J. Rafipoor, C. Callegari, P. Finetti, O. Plekan, K. C. Prince, R. Richter, M. B. Danailov, A. Demidovich, G. De Ninno, C. Grazioli, R. Ivanov, N. Mahne, L. Raimondi, C. Svetina, L. Avaldi, P. Bolognesi, M. Coreno, P. O'Keeffe, M. Di Fraia, M. Devetta, Y. Ovcharenko, T. Moller, V. Lyamayev, F. Stienkemeier, S. Dusterer, K. Ueda, J. T. Costello, A. K. Kazansky, N. M. Kabachnik and M. Meyer, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3648.
- 63 K. Veyrinas, C. Elkhattar, S. Marggi Poullain, N. Saquet, D. Dowek, R. R. Lucchese, G. A. Garcia and L. Nahon, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2013, **88**, 063411.
- 64 D. L. Osborn, P. Zou, H. Johnsen, C. C. Hayden, C. A. Taatjes, V. D. Knyazev, S. W. North, D. S. Peterka, M. Ahmed and S. R. Leone, *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, **79**, 104103.
- 65 A. Bodí, P. Hemberger, D. L. Osborn and B. Sztáray, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2948–2952.
- 66 J. Kruger, G. A. Garcia, D. Felsmann, K. Moshammer, A. Lackner, A. Brockhinke, L. Nahon and K. Kohse-Höinghaus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 22791–22804.

ARTICLE III

Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet

R. Géneaux, A. Camper, T. Auguste, O. Gobert, J. Caillat, R. Taeïb et T. Ruchon.

Nature Communications 7, 12583 (2016),
DOI :10.1038/ncomms12583.



ARTICLE

Received 13 Apr 2016 | Accepted 13 Jul 2016 | Published 30 Aug 2016

DOI: 10.1038/ncomms12583

OPEN

Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet

R. Géneaux¹, A. Camper², T. Auguste¹, O. Gobert¹, J. Caillat³, R. Taïeb³ & T. Ruchon¹

Infrared and visible light beams carrying orbital angular momentum (OAM) are currently thoroughly studied for their extremely broad applicative prospects, among which are quantum information, micromachining and diagnostic tools. Here we extend these prospects, presenting a comprehensive study for the synthesis and full characterization of optical vortices carrying OAM in the extreme ultraviolet (XUV) domain. We confirm the upconversion rules of a femtosecond infrared helically phased beam into its high-order harmonics, showing that each harmonic order carries the total number of OAM units absorbed in the process up to very high orders (57). This allows us to synthesize and characterize helically shaped XUV trains of attosecond pulses. To demonstrate a typical use of these new XUV light beams, we show our ability to generate and control, through photoionization, attosecond electron beams carrying OAM. These breakthroughs pave the route for the study of a series of fundamental phenomena and the development of new ultrafast diagnosis tools using either photonic or electronic vortices.

¹ LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France. ² Department of Physics, Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, USA. ³ Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Physique—Matière et Rayonnement (UMR7614), UPMC Univ Paris 06, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France. Correspondence and requests for materials should be addressed to T.R. (email: thierry.ruchon@cea.fr).

ARTICLE

NATURE COMMUNICATIONS | DOI: 10.1038/ncomms12583

Like massive particles may carry two types of angular momenta, namely spin and orbital angular momenta (SAM and OAM, respectively), the massless photon can be assigned two such characteristics¹. It was recognized earlier that SAM is associated with the circular polarization of light beams, but only 20 years ago was the OAM of light associated with beams with a tilted wavefront². The unique properties of twisted light beams and their large availability in the infrared and visible spectral regions lead to the emergence of countless applications, from quantum information³ to microscopy⁴, nanoparticle manipulation⁵ or fine structuring of materials using pulsed lasers⁶. In the extreme ultraviolet (XUV) spectral range, technological applications using OAM beams were anticipated^{7,8}, building on predictions of specific light matter interactions^{9,10}. However, because of the lack of sources, most of these predictions could not be confronted to the experiment. Here we first demonstrate a route based on high harmonic generation to synthesize and characterize helically shaped XUV trains of attosecond pulses. Using this photon source, we also report the experimental synthesis of electronic vortices with attosecond time structure. These breakthroughs pave the route for the study of a series of fundamental phenomena and the development of new ultrafast diagnosis tools using either photonic or electronic vortices or springs^{11,12}, for instance, the observation of new kinds of dichroisms^{7,8} or the visualization of dislocation strain fields in bulk material¹³.

The most common implementation of macroscopic beams carrying OAM, typically produced using spiral staircase phase plates, displays a helical phase front, with a phase singularity associated with zero intensity along the axis⁵. At the photon level, the twisted wavefront of the beam translates into a quantized momentum, with its component along the beam axis taking discrete ℓ/\hbar values, where ℓ is a positive or negative integer. Laguerre-Gaussian modes (LG) are eigensolutions of the paraxial wave equation and form a natural set for these helically phased beams. Lately, motivated by theoretical predictions, the development of sources of XUV beams carrying OAM was undertaken on both quasi-continuous synchrotron installations¹⁴, and on femtosecond free electron lasers^{15,16}. High-harmonic generation (HHG)-based XUV sources constitute a table top, ultrashort and largely tunable alternative to those large-scale instruments. They show unrivalled stability specifications, especially useful for pump-probe experiments targeting attosecond temporal resolution¹⁷. They are based on the upconversion of a high-intensity femtosecond visible-infrared laser beam into the XUV range through highly nonlinear interaction with a gas. When driving HHG with helically phased light beams, momentum conservation predicts a ‘multiplicative’ rule for OAM transfer¹¹, similar to what is known in low-order nonlinear processes⁵. The OAM of the harmonic order q is then given by the quantum number $\ell_q = q\ell_1$, where ℓ_1 is the OAM of the driving field. Two groups measured the helicity of such a harmonic beam: first, Zürich *et al.*¹⁸ unexpectedly observed, on a single harmonic, that $\ell_q = \ell_1$. It was argued that this disagreement with theory, which was suggesting violation of momentum conservation, was due to parametric instabilities preventing higher-order vortices from propagating towards the detector¹⁹. Later, Gariepy *et al.*²⁰ succeeded, through fine interferometric measurements performed on three harmonics, in demonstrating the expected multiplicative rule. Therefore, OAM-HHG holds the potential for producing XUV pulses of attosecond duration carrying OAM. The shape of such a broad comb of phase-locked helically phased harmonics has been theoretically described¹¹. Such attosecond light springs, as they were dubbed¹², could in turn be a unique source to tailor attosecond electron springs through photoionization. Currently,

twisted electron beams, primarily generated through tailoring Gaussian electron beams in the quasi-static regime^{21,22}, are actively studied for future applications in fields covering spectroscopy of diluted and condensed matter²³, microscopy and particle physics²⁴.

In the present work, we report on the synthesis of attosecond XUV ‘light springs’. First, we show that the multiplicative OAM transfer rule for HHG is valid in our experimental conditions—without relying on any diffractive or interferometric technique. Importantly, this approach is directly scalable to an arbitrary spectral range. We then present the results of a two-colour ionization experiment in which we are able to characterize the attosecond structure of the generated light spring, which is in turn used to generate attosecond helically shaped electron beams.

Results

Link between OAM and divergence in HHG. Twisted attosecond XUV pulses hold great promises for a variety of applications. However, as raised up in ref. 20, a critical point is the characterization of OAM on a broad wavelength range. For instance, the study of helical dichroism in solids is envisioned close to transition-metal K-edges⁷, which lie at very short wavelengths. In much the same way, the extremely short time resolutions attainable using HHG-based sources are only reached when using a broad spectrum covering a large number of harmonics. In the visible-infrared range, the characterization is usually done directly using diffractive optical elements or interference schemes⁵. These approaches were transferred to the XUV domain in the aforementioned lines of work^{18,20}, requiring the resolution of fringes with extremely low spacing because of the short wavelength. These procedures clearly get ever more difficult to implement as the wavelength gets shorter. Here, for our broad harmonic comb, we use a different approach to measure the OAM of the harmonic field, which does not rely on interferometric measurements. It is based on another signature of the OAM value: the ring-shaped intensity radial profiles associated with the vortices’ phase singularity. In particular, it can be shown that the multiplicative law, $\ell_q = q \times \ell_1$, is the only one that yields a single ring with a constant diameter proportional to $\sqrt{|\ell_1|}$ over the whole spectrum. Indeed, unlike what is stated in the Supplementary Information of ref. 18, the enlargement of the ring’s diameter because of the increase in the OAM is exactly compensated for by the smaller diffraction observed at shorter wavelengths. This statement is supported by both a simple analytical model (see Supplementary Notes 1 and 2) and the results of numerical simulations of HHG²⁵ illustrated in Fig. 1. The simulations were carried out in a similar way as in ref. 11 but taking into account all aspects of a real experiment, including the propagation of the infrared beam towards the gas target (see Methods for more details). As shown in Fig. 1a, the harmonics at focus have a ring-shaped intensity as well as a spiral-shaped phase running q times 2π along the ring. When propagated to the far field, the harmonic profiles show one intense central ring (insets of Fig. 1b), suggesting that the generation is dominated by the emission of a single LG mode. Note that extra faint rings appear around it. They result from both the nonlinearity of the process and an interplay between two different contributions to HHG, associated with distinct electron quantum trajectories at the single atom level (so-called ‘short’ and ‘long’), as explained in ref. 26.

The diameter of the harmonic rings for two different values of ℓ_1 is plotted in Fig. 1b. As expected, the diameter is mostly constant apart from a jump around H25, which is precisely where the ‘short’ and ‘long’ trajectory contributions are merging. This leads to interferences and a modulation of the spatial profile of the harmonics, similarly to what is observed with Gaussian

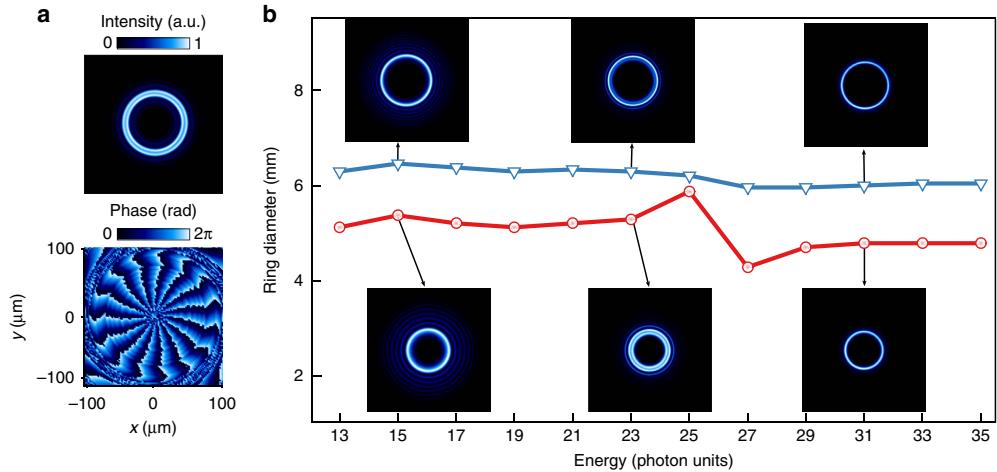


Figure 1 | Calculation of high-order harmonic profiles generated with a driving laser carrying OAM. (a) Intensity and phase transverse profiles of harmonic 15 close to focus when the driving laser carries $\ell_1=1$. We observe a well-defined ring-shaped distribution for the intensity (top panel) and a phase profile linearly increasing by $15 \times \ell_1 \times 2\pi$ along a circle centred on the beam axis (bottom panel). (b) Diameter of the harmonic rings in the far field for $\ell_1=1$ (red circles) and $\ell_1=2$ (blue triangles), which present a constant diameter proportional to $\sqrt{|\ell_1|}$. Insets: corresponding intensity profiles for a selection of harmonics.

driving beams²⁷. The scaling of the divergence is however very different from the usual Gaussian case, for which the harmonic divergence noticeably changes with harmonic order²⁸. When doubling the OAM carried by the driving field ℓ_1 , the harmonic diameter increases by a factor of $1.4 \simeq \sqrt{2}$, consistent with the predicted $\sqrt{|\ell_1|}$ scaling law.

Generation of attosecond light vortices. The numerical results reported in Fig. 1 were tested experimentally on the LUCA laser facility at CEA Saclay using the experimental set-up described in Fig. 2a. A spiral phase plate (SPP) is inserted to imprint a spiral staircase phase profile on this incoming beam, which is either one, two or three times 2π per round. Focusing such a phase-shaped beam leads to a distribution of light about the focal point very close to a LG mode carrying, respectively, $\ell_1 = \pm 1, \pm 2$ or ± 3 units of OAM, the sign being determined by the orientation of the phase mask²⁹. This is illustrated by the intensity profile reported in Fig. 2b and accurately measured in Supplementary Note 3. XUV harmonic spectra obtained using an infrared driving field with $\ell_1=1, 2$ or 3 are displayed in Fig. 2c. For each harmonic order and all OAM values of ℓ_1 , we observe a clear ring shape pinched in the horizontal dimension by the dispersion of the grating. The divergence of the harmonics, seen in the vertical dimension, appears to be constant throughout the whole spectrum, as predicted.

We measured the average ring diameters to be 1.01 ± 0.02 , 1.33 ± 0.04 and 1.61 ± 0.01 mm for $\ell_1 = 1, 2$ and 3 , respectively, in agreement within 5% with the anticipated $\sqrt{|\ell_1|}$ dependency. We note that we observe only one ring. This is probably because of the selection through phase matching of only the short quantum trajectory. Interestingly, we also note that the harmonics are mostly constituted of one single LG mode. The evidence here is that they show a single ring pattern both at focus (where their shape necessarily mimics that of the driving infrared) and in the far field, where they were measured. The diameter of the rings being constant throughout the spectrum, the momentum is conserved and the OAM is multiplied by the harmonic order. Here the highest value is obtained when using $\ell_1 = 3$, for which $\ell_{19} = 57$. We also carried out this experiment in Neon, allowing

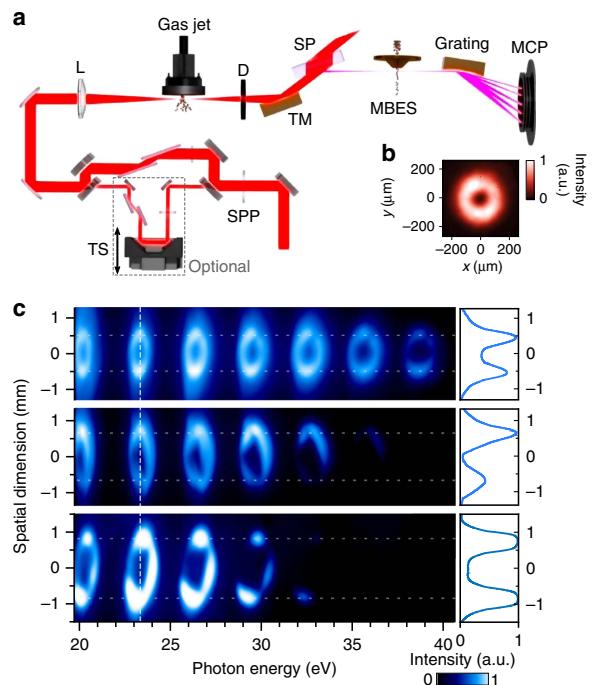


Figure 2 | Experimental observation of HHG spectra carrying OAM. (a) Experimental set-up. It has two operation modes, corresponding to the imaging of HHG light spectra and to the characterization of EWP. The close to Gaussian Ti:Sapphire laser beam is passed through a SPP and used to generate harmonics. They can be either directly imaged using a photon spectrometer or focused inside a MBES, where an extra infrared beam can be added with a delay controlled by a translation stage (TS), allowing to perform RABBIT measurements (Methods). (b) Intensity profile of the laser beam at focus close to the HHG gas inlet. (c) Normalized intensity of harmonic orders 15th to 27th generated in argon and observed in the far field, using $\ell_1=1$ (top row), $\ell_1=2$ (middle row) and $\ell_1=3$ (bottom row).

ARTICLE

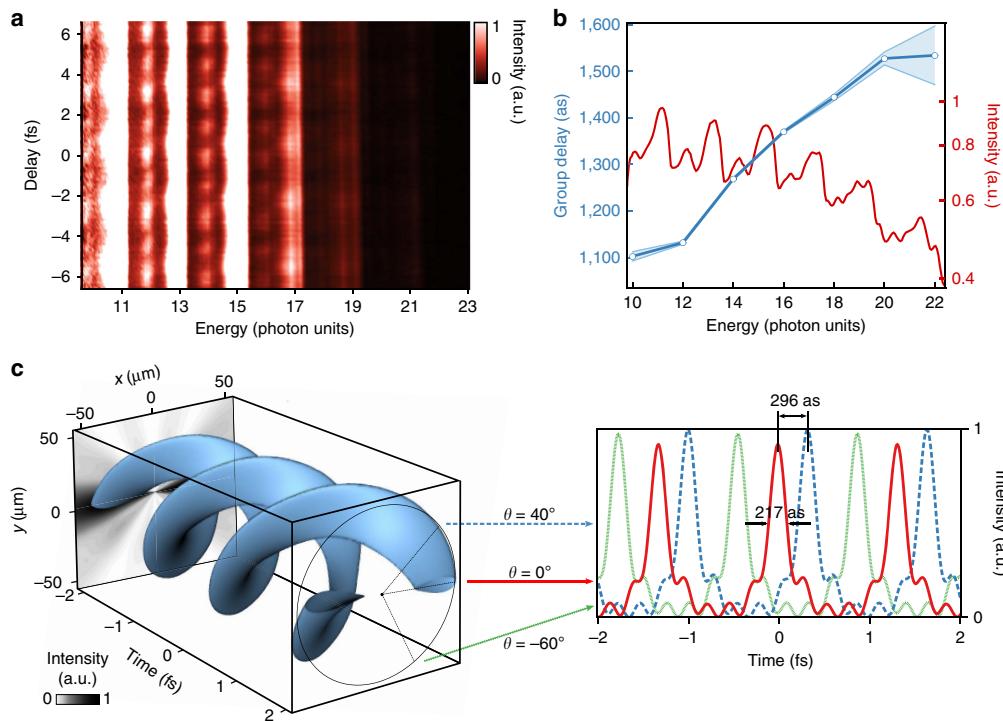


Figure 3 | Attosecond electronic beams carrying OAM. (a) Two-colour XUV + infrared two-photon photoionization spectrogram of argon for a driving field with $\ell_1=1$. The main lines correspond to odd harmonics, while the weaker oscillating ones, showing a double periodicity of $T=1.33$ and 2.7 fs, are SBs. The collection efficiency of our spectrometer limits the number of measurable SBs even if the harmonic cutoff lies higher. (b) Delay-averaged spectrum in log scale (red) and group delay of the photoionized EWP (blue circles, the light blue strip about the curve represents the numerical analysis error bar at 3σ). (c) Spatiotemporal shape of the photoelectrons emitted in the forward direction using the intensity profiles from Fig. 2c, the group delays from b, and assuming a flat cross-section for argon in this energy range. The 3D surface is a contour at 80% of the maximum intensity. The black and white back panel is a projection of this intensity in the $t = -2$ fs plane. (d) Temporal cuts at three different azimuthal angles in the electron beam $\theta = 0^\circ$ (red), 40° (dashed blue) and -60° (green).

us to reach an OAM $\ell_{41}=41$ with $\ell_1=1$ while keeping a clean spatial profile (see Supplementary Fig. 3). Combined with the spectral phase locking inherent to the HHG process, this opens a way of synthesizing attosecond light pulses carrying extremely high mean values of OAM. In the next section, we demonstrate that the harmonics generated with a helically phased infrared beam are phase-locked and use the resulting attosecond ‘light spring’ to shape electron wave packets (EWP) through photoionization.

Attosecond electron vortices. Since the early days of attophysics it has been recognized that attosecond XUV pulses could tailor EWP through photoionization^{17,30}. Applications of such attosecond EWP were proposed, for instance, as a quantum stroboscope³¹, or as tools to localize EWP in space and time around atoms and molecules³². In the present context, we propose to increase the tailoring knobs by transferring the OAM carried by the harmonics on photoionized electrons, resulting into electron bursts carrying OAM. We demonstrate the synthesis of such helically shaped electron beams through an interferometric measurement based on the well-established XUV-infrared cross-correlation technique called RABBIT³³ (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions), in which synchronized XUV harmonics and infrared beams ionize a target gas. Thus, an electron can be promoted to a given final state called sideband (SB) through two quantum paths involving the absorption of one photon coming

from consecutive harmonic orders and the absorption/emission of one infrared photon. The resulting quantum interference leads to oscillations of the SB yield as a function of the XUV/infrared delay at twice the infrared laser period and its phase is the sum of the total relative phase of the harmonic orders involved plus that of the two-photon dipole transitions at play, denoted by $\Delta\varphi_q$.

Most importantly, for the interference to be observed, a constant phase relation between the XUV and infrared fields across the gas jet is required. Using a twisted XUV beam (see Supplementary Note 4), this condition is met with a dressing infrared beam carrying the OAM ℓ_1 , but not with a standard Gaussian dressing beam (see Methods).

Our experimental test is based on a Mach-Zehnder interferometer sketched in Fig. 2a. Scanning the XUV-infrared delay, we observe the expected 2ω oscillations of the SBs’ intensity (Fig. 3a). We also see some ω oscillations, which are due to a modulation of HHG by the second infrared field but do not hinder the 2ω SB analysis³³. As in standard RABBIT measurements, the phase of the 2ω oscillation is directly linked to the group delay ($GD \simeq \Delta\varphi_q/2\omega$, with $\omega = 2\pi/\lambda$) of the EWP generated at the atomic level by the harmonic comb. This GD exhibits a linear dependence, with an increase of $\Delta t_e = 103 \pm 9$ as between consecutive odd harmonic orders, which is consistent with the reported values using a Gaussian beam with the same driving wavelength and peak intensity³³. The presence of the 2ω oscillations demonstrates that the azimuthally spinning infrared intensity is matched with the XUV light spring on the subcycle

timescale. As explained in the Methods section, this is again consistent with momentum conservation. Supplementary Fig. 5 shows that, if we dress the harmonics with a Gaussian infrared beam, the oscillations wash out as expected. The RABBIT trace also demonstrates the spectral phase-locking of the high harmonic orders, thus confirming the attosecond ‘light spring’ structure of the XUV bursts generated with a helically phased infrared beam.

Discussion

The two sets of measurements reported above, that is, the spatial intensity profile of the harmonics and their GD finally provides us with all data needed to reconstruct the full spatiotemporal shape of the emitted attosecond electron beam. We hereafter focus in the case of photoelectrons with linear momentum along the propagation axis, which directly reproduce the spring structure of the XUV beam. As lately predicted^{11,12}, owing to the low GD over our spectral range, we get two intertwined spring-like structures (Fig. 3c). The helical shape is a direct consequence of the ionizing XUV light structure, while the presence of two spirals is reminiscent of the generation of odd harmonics only. A cut in the spatial domain displays a double lobe structure, while the temporal profile shows a train of attosecond pulses lasting ~ 200 as (Fig. 3d). An interesting characteristic of this structure is that it leads to an identical attosecond pulse train when observed at different azimuthal positions, only delayed by $7.4 \text{ as} \cdot \text{degree}^{-1}$ (half a period of the infrared driving laser (1,330 as) in 180 degrees). Turning back to light springs, as shown in ref. 11, the corkscrew structure still holds in the case of single attosecond pulses. We believe that this property makes such pulses powerful tools for transient absorption spectroscopy experiments, which require tunable pump–probe delays on the attosecond timescale. Here one may angularly map the attosecond time delay in a single shot, getting rid of any stability requirement. The dynamical range for the delay scan is here 1.33 fs, that is, the infrared laser half optical cycle, which could easily be increased up to several femtoseconds by increasing the driving field wavelength.

In conclusion, we reported on the synthesis and full characterization of attosecond XUV pulses and electron beams, both carrying OAM. The experimental evidence for the transfer of OAM is obtained over an extremely broad spectral range down into the XUV region. This divergence-based analysis method can easily be generalized to arbitrarily large spectral bandwidths. The attosecond structure of the generated XUV pulse train was determined through a photoionization-based cross-correlation technique. First, it confirms the conservation of the standard photoionization selection rules when using helically phased XUV light beams. Second, it opens the route to the manipulation of attosecond electron beams carrying OAM, which will use the large panel of attosecond tools developed in the past 15 years, may it be through high harmonics spectroscopy or XUV–infrared pump–probe experiments. In particular, helical dichroisms were predicted in the XUV spectral range and still remain to be observed. Multicolour HHG using such tailored beams could also provide all-in-one pump–probe schemes, taking advantage of the spatial encoding of the delay in the azimuthal coordinate of these beams. Finally, the accurate characterization of these new light beams will pave the way to the study of the controversial coupling between SAM and OAM in matter during photoionization.

Methods

Theoretical details. In this paragraph we provide details about the simulation of HHG using a driving laser carrying an OAM. For the infrared beam, we accounted for the full experimental set-up sketched in Fig. 2a. To this end, the beam was propagated through the different optical elements, by means of the Huygens–Fresnel integral, up to the gas jet entrance. We consider a spatially and

temporally incident Gaussian beam of 6.25 mm waist and 50 fs duration (full width at half maximum, FWHM). It is propagated through a SPP and focused by a 1 m focal length lens, in the middle of a 500 μm wide (FWHM) Lorentzian argon jet. The wavelength λ is 800 nm and the phase plate here imposes a $\ell_1 \times 2\pi$ phase shift along a circle centred on the beam axis ($\ell_1 = 1$ here). The equivalent Gaussian beam waist at focus w_0 is 40 μm , leading to an equivalent Rayleigh range z_R of 6.5 mm. The maximum gas pressure is 10 mbar and the laser peak intensity at focus is $1.5 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. This is the starting point for HHG calculations. The structure of the LG mode, which does not possess the cylindrical symmetry of a Gaussian beam, required performing four-dimensional (three-dimensional (3D) in space + time) simulations. In brief, the coupled propagation equations for the driving laser and harmonic fields are numerically solved on a 3D spatial grid, in the paraxial and slowly varying envelope approximations, using a standard finite-difference method. Calculations are performed in a frame moving at the group velocity of the laser pulse, that is, the speed of light in vacuum here. Both electron and atomic dispersions are taken into account. We first computed the driving field at a given time t in the pulse envelope and position z along the propagation axis. This field is then used for calculating the space- and time-dependent ionization yields and dipole strengths. Ionization rates are modelled using Ammosov–Delone–Krainov tunneling formula³⁴, while dipoles are computed in the strong field approximation, following the model described in ref. 35. Once these two terms are obtained, the equation of propagation for the harmonic field is solved. The calculation is repeated for each t and z . The SPP inducing the OAM is modelled by $\phi(x, y) = \ell_1 \tan^{-1} \frac{y}{x}$ where x and y are the coordinates in the plane perpendicular to the propagation axis. The results of the calculations are reported in Fig. 1. As expected, HHG occurs along the peak intensity ring of the generating infrared beam. The FWHM of the profile obtained by a cut along a radius of this ring (hereafter called the thickness of the ring) is a fraction of the thickness of the ring of the driving field, a consequence of the high nonlinearity of HHG. As for the spatial phase, a typical example is given in Fig. 1 by the H15th harmonic order (H15), showing a spiral running 15 times 2π along the ring. This implies that the H15 photons carry 15 times the OAM of the fundamental frequency photons. This behaviour is consistent with the multiplicative law of perturbative nonlinear optics, and was observed here for all computed harmonic orders, from H11 to H33. Finally, to mimic the experiment, we simulate the propagation of the XUV beam towards an observation plane located 80 cm downstream the gas cell. When reaching the detector the harmonic beam still displays a ring shape, suggesting that generation at focus is dominated by the emission of a single LG mode. The ring diameter increases by a factor of $1.4 \approx \sqrt{2}$ when doubling the helicity of the phase. This may be guessed from analytical considerations presented in Supplementary Note 1, which show, under reasonable hypotheses, that the divergence of harmonics goes like $\sqrt{|\ell_1|}$.

Experimental details. The experimental set-up is sketched in Fig. 2a. The experiments were performed using the LUCA laser server at CEA Saclay, which delivers 30 mJ, 50 fs, 800 nm pulses at 20 Hz. The laser Transverse Electromagnetic Mode TEM₀₀ was converted using a 16-level SPP manufactured by SILIOS Technologies. For RABBIT measurements, the laser is split into two uneven parts using a mirror with a 8 mm hole. The main (outer) part of the beam is focused by a 1 m focal length lens (L) into a gas jet provided by a piezoelectric driven valve (Attotech). We could verify that even after reflection off a drilled mirror, the infrared focus kept a donut shape and so did the harmonics, with again a constant divergence. A diaphragm (D) removes the remaining infrared beam, while the harmonics are focused by a 0.5 m focal length toroidal mirror into the sensitive region of a 1 m long magnetic bottle electron spectrometer time of flight (MBES). A SiO₂ plate serves as further attenuation of the infrared beam. An extra plain weak infrared beam (4 mm diameter, energy of 70 μJ) may be superimposed and synchronized with the XUV beam in the MBES with a delay controlled by a piezoelectric transducer. Focus imaging in the sensitive region of the electron spectrometer reveals a thick donut profile for the dressing beam, ensuring a homogeneous dressing of the XUV. For intensity measurements, the drilled mirrors are replaced by plain mirrors and the lens has a 2 m focal length. The harmonics are collected downstream the MBES on a photon spectrometer made of a variable line spacing Hitachi grating (001-0437) and a micro channel plate coupled to a phosphor screen. In order to reveal the 2D spatial profile of the harmonics while spectrally resolving them, the MCP are placed 8 cm before the flat field of the grating. The phosphor screen is imaged with a Basler A102f CCD camera. The observation distance from the source to the MCP is 115 cm. We could generate harmonics in argon gas with $\ell_1 = 1, 2$ and 3 (Fig. 1) and neon gas with $\ell_q = 1$ up to H41 (Supplementary Fig. 3). In all cases, we observed a constant ring diameter over the whole XUV spectral range, confirming the general validity of our first measurements in argon. The maximum value of OAM obtained was $\ell_{19} = 57$ using $\ell_1 = 3$ in argon.

RABBIT with a beam carrying an OAM. The theory of quantum interferometry used to characterize attosecond XUV pulses usually consider flat wavefronts for both the XUV and dressing infrared beam. Here we anticipate the wavefront of the XUV to be tilted. To be more specific, we assume that the spatial phase of the q -th harmonic within the beam is $\Phi_q(R, \theta) = \ell_q \theta$, where the (R, θ) polar coordinates refer to the beam axis ($R = 0$). The measured SB intensity is an average of the

ARTICLE

contributions of all emitted electrons in the interaction region. If we write the intensity coming from one point in this region, neglecting the contributions of the so-called atomic phase, we get for the 2ω oscillating component³³:

$$\begin{aligned} \text{SB}_{q+1}(\omega, R, \theta) &= \cos [2\omega\tau_0 + \varphi_{q+2} - \varphi_q + \Phi_{q+2}(R, \theta) - \Phi_q(R, \theta) - 2\Phi_{IR}(R, \theta)] \\ &= \cos [2\omega\tau_0 + \varphi_{q+2} - \varphi_q + (\ell_{q+2} - \ell_q - 2\ell_1)\theta], \end{aligned}$$

where ω is the angular frequency of the driving laser and φ_q the spectral phase of the q -th harmonic order. For the intensity to keep oscillating after integration over θ , which is the operation mode of our detector, the θ -dependent term must vanish, giving $\ell_{q+2} - \ell_q = 2\ell_1$. In particular, if dressing with $\ell_1 = 1$, this condition is only met when having $\ell_q = q\ell_1$. The observation of SBs in this case is therefore another measurement of the multiplicative rule for OAM transfer. Supplementary Fig. 5 shows that the 2ω oscillation component disappears when using $\ell_1 = 0$, for which the θ -dependent term does not cancel. The RABBIT³³ analysis of the SBs' oscillations was carried out under the assumption of fully coherent light³⁶.

Data availability. The data that support the findings of this study are available from the corresponding author (T.R.) upon request.

References

- Berestetskii, V., Lifshitz, E. & Pitaevski, L. *Quantum Electrodynamics* Vol. 4 (Butterworth-Heinemann, 1982).
- Allen, L., Beijersbergen, M. W., Spreeuw, R. J. C. & Woerdman, J. P. Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes. *Phys. Rev. A* **45**, 8185–8189 (1992).
- Wang, J. *et al.* Terabit free-space data transmission employing orbital angular momentum multiplexing. *Nat. Photon.* **6**, 488–496 (2012).
- Fürhapter, S., Jesacher, A., Bernet, S. & Ritsch-Marte, M. Spiral interferometry. *Opt. Lett.* **30**, 1953–1955 (2005).
- Yao, A. M. & Padgett, M. J. Orbital angular momentum: origins, behavior and applications. *Adv. Opt. Photon.* **3**, 161–204 (2011).
- Toyoda, K., Miyamoto, K., Aoki, N., Morita, R. & Omatsu, T. Using optical vortex to control the chirality of twisted metal nanostructures. *Nano Lett.* **12**, 3645–3649 (2012).
- van Veenendaal, M. & McNulty, I. Prediction of strong dichroism induced by x rays carrying orbital momentum. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 157401 (2007).
- Zambrana-Puyalto, X., Vidal, X. & Molina-Terriza, G. Angular momentum-induced circular dichroism in non-chiral nanostructures. *Nat. Commun.* **5**, 4922 (2014).
- Picón, A. *et al.* Photoionization with orbital angular momentum beams. *Opt. Express* **18**, 3660–3671 (2010).
- Scholz-Marggraf, H. M., Fritzsche, S., Serbo, V. G., Afanasev, A. & Surzhykov, A. Absorption of twisted light by hydrogenlike atoms. *Phys. Rev. A* **90**, 013425 (2014).
- Hernández-García, C., Picón, A., San Román, J. & Plaja, L. Attosecond extreme ultraviolet vortices from high-order harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 083602 (2013).
- Pariente, G. & Quéré, F. Spatio-temporal light springs: extended encoding of orbital angular momentum in ultrashort pulses. *Opt. Lett.* **40**, 2037–2040 (2015).
- Takahashi, Y. *et al.* Bragg x-ray ptychography of a silicon crystal: visualization of the dislocation strain field and the production of a vortex beam. *Phys. Rev. B* **87**, 121201 (2013).
- Gahrdt, J. *et al.* First observation of photons carrying orbital angular momentum in undulator radiation. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 034801 (2013).
- Hemings, E. *et al.* Coherent optical vortices from relativistic electron beams. *Nat. Phys.* **9**, 549–553 (2013).
- Rebernig-Ribic, P., Gauthier, D. & De Ninno, G. Generation of coherent extreme-ultraviolet radiation carrying orbital angular momentum. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 203602 (2014).
- Corkum, P. B. & Krausz, F. Attosecond science. *Nat. Phys.* **3**, 381–387 (2007).
- Zürch, M., Kern, C., Hansinger, P., Dreischuh, A. & Spielmann, C. Strong-field physics with singular light beams. *Nat. Phys.* **8**, 743–746 (2012).
- Patchkovskii, S. & Spanner, M. Nonlinear optics: high harmonics with a twist. *Nat. Phys.* **8**, 707–708 (2012).
- Gariepy, G. *et al.* Creating high-harmonic beams with controlled orbital angular momentum. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 153901 (2014).
- Uchida, M. & Tonomura, A. Generation of electron beams carrying orbital angular momentum. *Nature* **464**, 737–739 (2010).
- Verbeeck, J., Tian, H. & Schattschneider, P. Production and application of electron vortex beams. *Nature* **467**, 301–304 (2010).
- Asenjo-Garcia, A. & García de Abajo, F. J. Dichroism in the interaction between vortex electron beams, plasmons, and molecules. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 066102 (2014).
- Grillo, V. *et al.* Highly efficient electron vortex beams generated by nanofabricated phase holograms. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 043109 (2014).
- Camper, A. *et al.* High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element. *Phys. Rev. A* **89**, 043843 (2014).
- Hernández-García, C., San Román, J., Plaja, L. & Picón, A. Quantum-path signatures in attosecond helical beams driven by optical vortices. *New J. Phys.* **17**, 093029 (2015).
- Zair, A. *et al.* Quantum path interferences in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 143902 (2008).
- He, X. *et al.* Spatial and spectral properties of the high-order harmonic emission in argon for seeding applications. *Phys. Rev. A* **79**, 063829 (2009).
- Beijersbergen, M., Coerwinkel, R., Kristensen, M. & Woerdman, J. Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate. *Opt. Commun.* **112**, 321–327 (1994).
- Caillat, J. *et al.* Attosecond resolved electron release in two-color near-threshold photoionization of N₂. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 093002 (2011).
- Mauritsson, J. *et al.* Coherent electron scattering captured by an attosecond quantum stroboscope. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 073003 (2008).
- Calegari, F. *et al.* Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science* **346**, 336–339 (2014).
- Mairesse, Y. *et al.* Attosecond synchronization of high-harmonic soft X-rays. *Science* **302**, 1540–1543 (2003).
- Ammosov, M., Delone, N. & Krainov, V. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Soviet Physics - JETP* **64**, 1191–1194 (1986).
- Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M., L'Huillier, A. & Corkum, P. B. Theory of high-order harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).
- Bourassin-Bouchet, C. & Couprise, M.-E. Partially coherent ultrafast spectrography. *Nat. Commun.* **6**, 6465 (2015).

Acknowledgements

We are particularly grateful to Vincent Gruson, Pascal Salières, Fabien Quéré and Bertrand Carré for stimulating discussions and fruitful suggestions. T.R. acknowledges Antonio Zelaquett Khouri (Univ. Fed. Fluminense, Brazil) for inviting him and introducing him to this topic. This work was supported by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) through XSTASE project (ANR-14-CE32-0010). A.C. acknowledges support of the US Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under contract DE-FG02-04ER15614.

Author contributions

R.G., A.C. and T.R. conceived, built and carried out the experiment and analysed the data. O.G. developed the laser system and the mode-filtering stage. T.A. did the HHG simulation. J.C. and R.T. did the RABBIT simulations. All authors contributed to the writing of the manuscript.

Additional information

Supplementary Information accompanies this paper at <http://www.nature.com/naturecommunications>

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

How to cite this article: Géneau, R. *et al.* Synthesis and characterization of attosecond light vortices in the extreme ultraviolet. *Nat. Commun.* **7**:12583 doi: 10.1038/ncomms12583 (2016).

 This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

© The Author(s) 2016

ARTICLE IV

Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules

S. Beaulieu, A. Ferré, R. Géneaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse et B. Pons.

New Journal of Physics **18**, 102002 (2016),
DOI :10.1088/1367-2630/18/10/102002.

New Journal of Physics

The open access journal at the forefront of physics

Deutsche Physikalische Gesellschaft  IOP Institute of Physics

Published in partnership
with: Deutsche Physikalische
Gesellschaft and the Institute
of Physics



OPEN ACCESS

RECEIVED
18 July 2016

REVISED
24 August 2016

ACCEPTED FOR PUBLICATION
19 September 2016

PUBLISHED
12 October 2016

Original content from this
work may be used under
the terms of the [Creative
Commons Attribution 3.0
licence](#).

Any further distribution of
this work must maintain
attribution to the
author(s) and the title of
the work, journal citation
and DOI.



FAST TRACK COMMUNICATION

Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules

S Beaulieu^{1,2}, A Ferré¹, R Géneaux³, R Canonge¹, D Descamps¹, B Fabre¹, N Fedorov¹, F Légaré², S Petit¹, T Ruchon³, V Blanchet¹, Y Mairesse¹ and B Pons¹

¹ Université de Bordeaux—CNRS—CEA, CELIA, UMR5107, F-33405 Talence, France

² ALLS/LSF, INRS-ÉMT, 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, QC, Canada

³ LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay F-91191 Gif-sur-Yvette, France

E-mail: bernard.pons@celia.u-bordeaux.fr

Keywords: photoelectron circular dichroism, chirality, strong fields, multiphoton ionization

Abstract

Photoionization of chiral molecules by circularly polarized radiation gives rise to a strong forward/backward asymmetry in the photoelectron angular distribution, referred to as photoelectron circular dichroism (PECD). Here we show that PECD is a universal effect that reveals the inherent chirality of the target in all ionization regimes: single photon, multiphoton, above-threshold and tunnel ionization. These different regimes provide complementary spectroscopic information at electronic and vibrational levels. The universality of the PECD can be understood in terms of a classical picture of the ionizing process, in which electron scattering on the chiral potential under the influence of a circularly polarized electric field results in a strong forward/backward asymmetry.

1. Introduction

Chiral molecules exist as two forms—enantiomers—which are mirror images of each other but are non superimposable. The two forms can be labeled (+) and (−), and can only be distinguished through their interaction with another chiral object. For instance, circularly polarized light gives rise to many fascinating enantiospecific phenomena, referred to as chiroptical processes [1]. However most of them are forbidden within the electric dipole approximation, involving magnetic dipole or electric quadrupole effects which are extremely weak [1]. As a purely dipolar effect [2], photoelectron circular dichroism (PECD) is the exception to this rule.

PECD was predicted in 1976 [2], and observed experimentally in 2001 in single-photon ionization by extreme ultraviolet (XUV) radiation [3]. It consists of a strong (up to 20%–30%) forward/backward asymmetry in the angular distribution of electrons ionized from *randomly oriented* chiral molecules by circularly polarized light. Many studies of PECD using synchrotron radiation have shown its high sensitivity to electronic structure [4], vibrational excitation [5] and conformation [6, 7]. PECD has also been recently demonstrated in photoionization by ultrashort high-harmonics, opening the way to time-resolved studies [8].

The extension of PECD to the multiphoton ionization regime was demonstrated in 2012. Lux *et al* [9] measured a ∼15% PECD in (2 + 1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of fenchone and camphor where two photon absorption brings the molecule into an electronic excited state while the third photon ionizes the system. Since this pioneering experiment, REMPI-PECD has been measured in other compounds, in (2 + 1) [10–12] and (3 + 1) [13] configurations. Recently, Lux *et al* observed PECD in the first above threshold ionization (ATI) peak in a (2 + 2) scheme [14]. The role of the resonance in REMPI-PECD has however not yet been clearly studied. On one hand, resonances are known to play a determinant role in the ionization of chiral compounds by circular radiation, since they can lead to strong asymmetries in the total ionization yield beyond the dipolar approximation [15]. On the other hand, PECD was predicted to exist in dipolar MPI without any resonance [16], but with an opposite sign compared to experiments, which may be the signature of the resonance.

Here we first show that PECD is rather insensitive to the electronic character and oscillator strength of resonances involved in MPI of limonene in the UV range. Switching to fenchone samples, we further demonstrate by increasing the laser intensity and wavelength that PECD exists in very high-order ATI peaks, up to the tunneling ionization regime. We interpret this universality using a classical analysis of the ionization process, which gives an intuitive picture of the ongoing electron dynamics.

2. PECD measurements

The experiments were conducted using the Aurore laser at CELIA, which provides 7 mJ-25 fs pulses at 800 nm with a 1 kHz repetition rate. The laser pulses are frequency doubled in a 200 μm thick type I BBO crystal, whose orientation was adjusted to tune the central frequency of the pulses between 396 nm and 409 nm. For long wavelength experiments, an optical parametric amplifier (HE-TOPAS) was used to convert pulses of 4.5 mJ at 800 nm to 500 μJ ones at 1850 nm with \sim 100 nm FWHM bandwidth. The pulses were focused by a 50 cm focal lens into a velocity map imaging spectrometer. The chiral molecules were heated in an oven and introduced as a continuous flow through a 200 μm capillary 7 cm away from the laser focus. The pressure in the interaction chamber was typically 2×10^{-6} mbar, with a background pressure of 5×10^{-8} mbar. The PECD was measured by recording the photoelectron spectra with left (LCP, $p = +1$) and right (RCP, $p = -1$) circular laser polarizations, defined from the point of view of the observer. In order to remove the influence of slow drifts in the experiments, the polarization state was switched every 10 seconds. Typically 7×10^5 laser shots were accumulated to obtain each of the LCP and RCP images.

The velocity map imaging spectrometer measures 2D projections of the 3D photoelectron angular distributions (PADs). The PAD can be decomposed as a sum of Legendre polynomials $S_p(E, \theta) = \sum_{i=0}^{2N} b_i^p(E) P_i(\cos(\theta))$ where $p = \pm 1$ is the light helicity, E is the photoelectron energy, θ its ejection angle with respect to the light propagation direction, and N the number of ionizing photons. The even expansion coefficients $b_{i=2n}^p(E)$ fulfill $b_{i=2n}^{\pm 1}(E) = b_{i=2n}^{-1}(E)$ while $b_{i=2n+1}^{\pm 1}(E) = -b_{i=2n+1}^{-1}(E)$ for the odd ones (see e.g. [12]). The former ones are therefore obtained by least-square fitting the experimental projection of the averaged PAD, $\overline{\text{PAD}}(E, \theta) = (S_{+1} + S_{-1})/2$, while the odd coefficients are retrieved from the fit of the dichroism image $(S_{+1} - S_{-1})/2$ [17]. The PECD is then defined as $\text{PECD}(E, \theta) = 2(S_{+1} - S_{-1})/(S_{+1} + S_{-1})$, and the angular-integrated $\overline{\text{PAD}}$ provides the photoelectron spectrum (PES) $b_0(E)$.

2.1. MPI- and REMPI-PECD

2.1.1. Role of resonant enhancement in REMPI-PECD

First, we studied the photoionization of (4R)-1-methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-ene, referred to as (+)-limonene, by absorption of 3 photons where the central wavelength λ was varied between 409 and 396 nm, at intensity $I \sim 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Figures 1(a)–(c) shows the measured $\overline{\text{PAD}}$ s, and figures 1(d)–(f) the PECD. Using the ionization potentials IP_{0→i} from the ground state of limonene (0) to the ground (0) and excited (*i*) states of the associated cation given in [18], we calculate the expected positions of the $3\hbar\omega(0 \rightarrow 1)$ and $3\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ ionization pathways, depicted as continuous circles. Within the Koopmans approximation, they correspond to the removal of one electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO, outer circle) and the HOMO-1 (inner circle) respectively. The most striking feature is a strong change of the intensity of the HOMO peak as the photon wavelength decreases: the signal increases by around one order of magnitude when the wavelength changes from 409 to 396 nm. In addition, the angular distribution of the photoelectrons ejected from the HOMO is modified, with a sign change of the b_2 Legendre coefficient from positive to negative. This indicates a clear modification of the ionization scheme. Indeed, changing λ from 409 to 396 nm brings different Rydberg states of limonene into resonance with $2\hbar\omega$ absorption from the HOMO: from 3s to the lowest 3p state according to the assignment made in [18], or from the lowest 3p to the intermediate 3p state according to [11]. Comparison of figures 1(d) and (f) unambiguously shows that similar PECDs are obtained at both wavelengths for the HOMO, with the same sign and in the 4% range. Furthermore, (2 + 1)-REMPI at 420 nm, involving vibrationally excited 3s state as the intermediate step, also led to \sim 4% PECD [11]. All of this proves that PECD is not sensitive to either the electronic character or the strength of the intermediate resonance involved in UV-MPI of limonene. Further investigations on different systems are required to determine whether limonene is an exceptional case or if this is a general trend of REMPI-PECD.

2.1.2. Vibrational features in MPI-PECD

A more advanced assignment of the different structures can be performed by plotting the Legendre coefficients (figures 1(g) and (h)). The lower peak in the PES is associated to the $3\hbar\omega(0 \rightarrow 1)$ pathway which involves the 3s(HOMO-1) resonance encountered around 6.1 eV [11]. As the laser wavelength increases, this peak shifts up in energy, but not as much as expected. At 396 nm it is 0.1 eV below the expected position, which is probably a

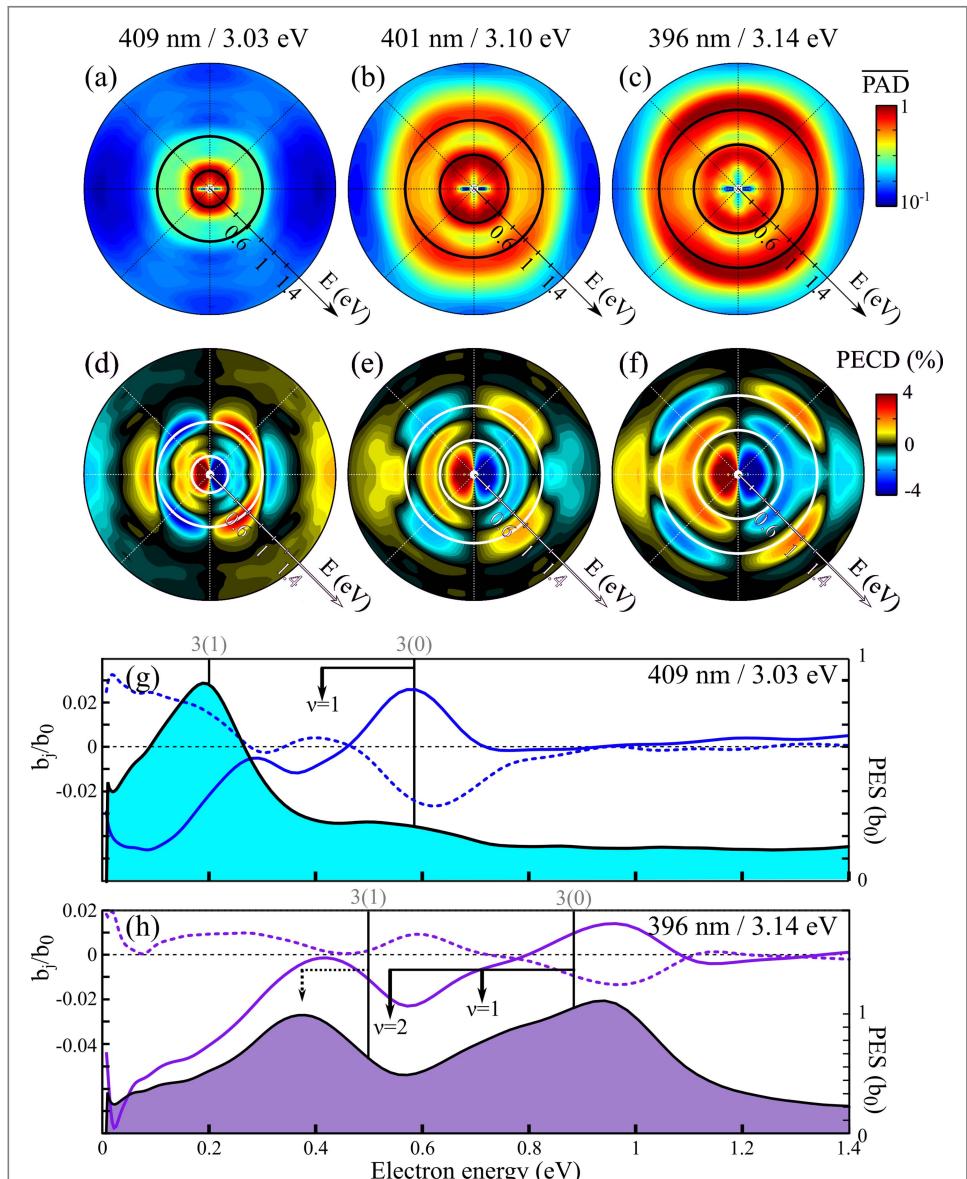
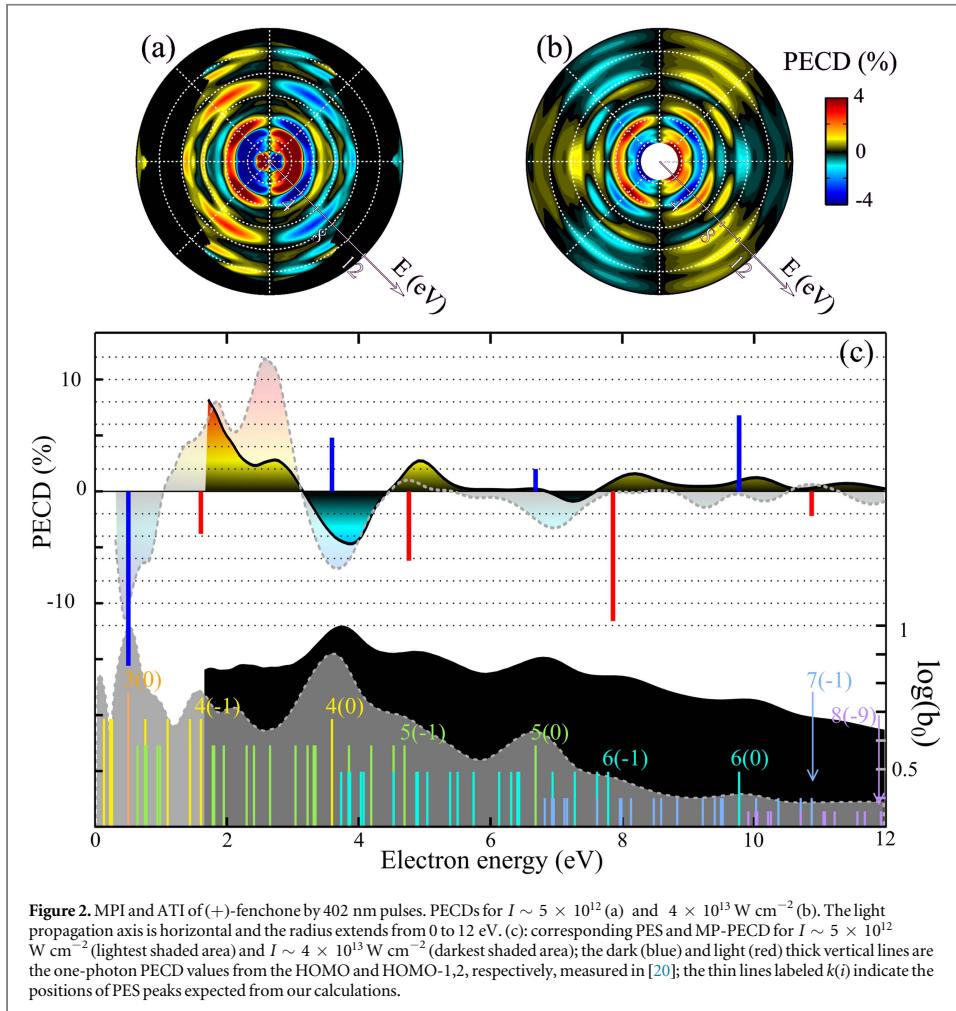


Figure 1. MPI of (+)-limonene molecules. PADs (a)–(c) and PECD images (d)–(f) for $\lambda = 409$ (a), (d), 401 (b), (e) and 396 nm (c). (f). The light propagation axis is horizontal and the radius extends from 0 to 1.4 eV. (g), (h): PESs (shaded area) and normalized b_1/b_0 (solid line) and b_3/b_0 (dashed line) as functions of E , for $\lambda = 409$ nm (g) and 396 nm (h). The theoretical positions of the PES peaks are marked by $k(t)$, as a shortcut of the notation $k\hbar\omega(0 \rightarrow i)$ employed in the text; the arrow combs refer to vibrational quanta of energy.

trace of vibrational excitation of the cation. At 409 nm the $3\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ pathway shows a nice maximization of the asymmetric coefficients b_1 and b_3 at the expected electron energy 0.6 eV (figure 1(g)). As the electron energy decreases, the PECD coefficients switch sign and maximize at 0.17 eV lower from the main peak (gray arrow). This 0.17 eV shifted band corresponds to one quantum of vibrational energy in the ground electronic state of the ion [18]. The detected structures are thus most likely associated to $3\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ ionization producing ions with some population in the $\nu = 1$ state. Signatures of vibrational excitation also show up in the $3\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ ionizing process at 396 nm (figure 1(h)). The PES shows a shoulder around the expected electron energy for an



ion left in $\nu = 1$ excited state, and the associated PECD sign is again opposite to that corresponding to $\nu = 0$. The magnitude of the PECD increases to reach a maximum around $E = 0.57 \text{ eV}$, which roughly corresponds to the electron kinetic energy release for a limonene cation in the $\nu = 2$ state. In addition electron kinetic energy effects between the $3\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ and $3\hbar\omega(0 \rightarrow 1)$ thresholds might also play a role. Sign reversals in PECD from vibrationally excited ions have recently been observed in one XUV-photon absorption and interpreted as a signature of non Frank-Condon transitions [5, 19]. Our present findings generalize this observation in the MPI regime and show that PECD enables resolving vibrational features invisible in PADs.

2.2. PECD in the ATI regime

We now turn to the investigation of high-order ATI by increasing the laser intensity I while keeping the wavelength fixed at 402 nm. We consider a different chiral species, (1S,4R)-fenchone-2-one, referred to as (+)-fenchone, in which two-photon absorption of 402 nm pulses resonantly excites Rydberg states. Figures 2(a) and (b) show the PECD images obtained at 402 nm for $I \sim 5 \times 10^{12}$ and $4 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, respectively. The associated PES are displayed in figure 2(c), together with the so-called multiphoton PECD defined as $\text{MP-PECD}(E) = \frac{1}{b_0} (2b_1 - \frac{1}{2}b_3 + \frac{1}{4}b_5 - \frac{5}{32}b_7)$ [10, 12]. This quantity corresponds to difference between electron emission in the forward and backward hemispheres, normalized by the average number of electrons per hemisphere. At low intensity, the PES presents two series of ATI peaks equally spaced by the energy of one photon, $\hbar\omega = 3.09 \text{ eV}$. The two series begin at $E = 0.53$ and 1.57 eV , respectively. According to time-dependent

density functional theory (TDDFT) calculations of the electronic spectra of neutral and cationic fenchone⁴, these two series correspond to the ionization channels $k\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$, with k ranging from 3 to 6, and $k'\hbar\omega(0 \rightarrow 1, 2)$, with $k' \leq 7$. Our TDDFT calculations validate the Koopmans approximation for $i < 11$, so that the two series can safely be interpreted as ionization from the HOMO and HOMO-1,2, respectively⁵. The angle-resolved PECD (figure 2(a)) shows that the PECD is maximum about $\theta = 0^\circ$ at threshold and maximizes around higher θ values as the ATI order increases. This is due to the additional absorption of photons which results in the increase of the maximum order in the Legendre decomposition. The MP-PECD from the HOMO is negative and decays from $\sim -12\%$ at threshold ($k = 3$) to $\sim -1\%$ for 6-photon ionization (figure 2(c)). This reflects the fact that as the electron gets more energy through sequential absorption of photons, it is less sensitive to the molecular chiral potential. The values of the PECD obtained by a single-photon XUV ionization experiments [20] are reported in the same figure. While the results are remarkably similar for the 3-photon ($3\hbar\omega = 9.3$ eV) and single-photon ($\hbar\omega = 9.3$ eV) ionization of the HOMO, the single-photon PECD switches sign above this energy, while it remains negative in the multiphoton regime. Well above threshold, the single-photon PECD is much stronger than the multiphoton one. This could be the signature of a better isolation of the HOMO contribution by coincidence electron-ion detection in the single-photon experiment, while background from other channels may decrease the multiphotonic PECD.

As the laser intensity increases, the overall value of the PECD diminishes (figure 2(b)). This is the signature of the stronger influence of the laser field on the electron dynamics compared to that of the chiral molecular potential. Deeper observation of the PECD plot reveals significant changes, especially for $E \geq 4$ eV. This can be understood by monitoring the PES in figure 2(c): it still consists of two series of ATI peaks, but they appear upshifted in energy with respect to the lower intensity case. The series that was attributed to HOMO-1,2 now maximize around the neighbor $k''\hbar\omega(0 \rightarrow i)$ transitions, with $i = 12-14$ and $k'' = 6-8$. Interestingly, TDDFT associates $i > 11$ excited states of the cation to two-hole-one-particle configurations which are accessible from the ground state of the neutral through excitation + ionization processes. Similar processes, with even higher i in the range 16–20, may also come into play in the close neighborhood of the main HOMO peaks. In both cases, the juxtaposition of one-electron direct ionization and higher-order (excitation + ionization) processes leads to the observed shift of the PES peaks. It also leads to modifications of the PECD picture, inducing sign changes in the high- E range where the magnitude of the high-order ATI peaks associated to one-electron direct ionizations is low. Thus, tuning the laser intensity enables probing different responses of the molecule: the pure one-electron PECD response at low intensity, and higher order processes, beyond the Koopmans theorem, at higher intensity.

2.3. From ATI to tunnel ionization

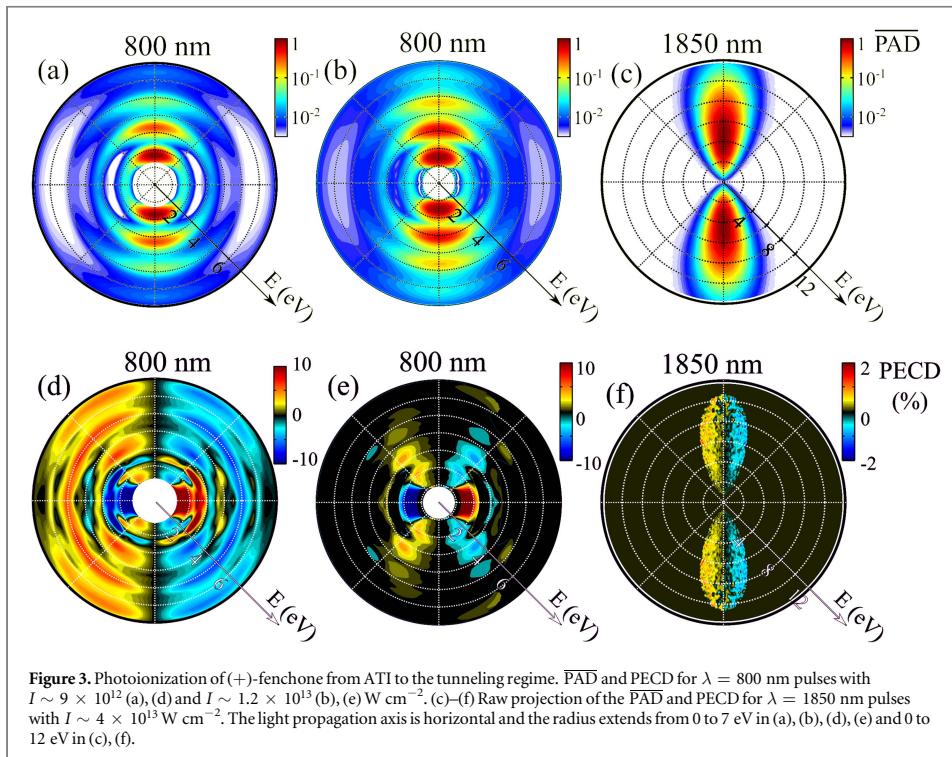
The ionization regime is not only defined by the laser intensity but also by its wavelength. A recent study of molecular strong field ionization showed that ionization to excited cationic states was significantly suppressed if the gap between the ground and excited states was higher than the photon energy [25]. In other words, ionization from orbitals deeper than $\hbar\omega$ from the HOMO is unfavored. Since the HOMO and HOMO-1 channels are separated by ~ 2 eV, using 800 nm photons (1.55 eV energy) should enable isolating the response of the HOMO. That is what we show in figures 3(a), (b) which display the PADs obtained for $\lambda = 800$ nm and $I \sim 0.9$ and 1.2×10^{13} W cm⁻², respectively. The PADs exhibit three ATI peaks associated to 7-, 8- and 9-photon absorption, all of them leaving the fenchone cation in its ground state. The contributions of excited ionic states, mainly located about the $7\hbar\omega(0 \rightarrow 0)$ peak, are extremely weak. The peaks show a global downshift in energy with respect to the positions inferred from field-free TDDFT calculations. This is the signature of the laser-induced ponderomotive shift, which is a typical feature of non-resonant MPI. The PECD presents very significant values, reaching $\sim 8\%$ in figure 3(d), and exhibits repeatedly regular features associated to ionization from the HOMO in the ATI range. However, as I is increased to 1.2×10^{13} W cm⁻² the PECD picture becomes blurred (see figure 3(e)). In fact these last irradiation conditions correspond to a Keldysh parameter $\gamma \sim 1.9$ which is rather close to the limiting value of 1 that signs the entrance to the tunneling regime.

2.4. PECD in the tunneling regime

This last observation led us to investigate PECD in genuine tunneling regime. We employed 1850 nm, $I \sim 4 \times 10^{13}$ W cm⁻² pulses, corresponding to $\gamma \approx 0.6$. We present in figures 3(c) and (f) the raw experimental 2D projections of the PAD and PECD. The shape of the PAD, strongly peaked about 90° , is typical of tunnel-ionized electron distributions. It extends up to energies corresponding to the absorption of more than 30

⁴ We have optimized the geometry of fenchone at the TDDFT level of theory, employing the GAMESS-US package [21] with a 6-311++G** basis [22] and CAMB3LYP hybrid exchange-correlation functional [23, 24]. The same geometry has been used for the cation, yielding all necessary vertical ionization potentials IP_{0→i}. The computed IP_{0→0} is 8.74 eV, in very good agreement with the experimental one, 8.72 eV.

⁵ The penultimate (HOMO-1) and third-to-last (HOMO-2) occupied molecular orbitals of fenchone lie too close on the energy scale to be experimentally distinguished.



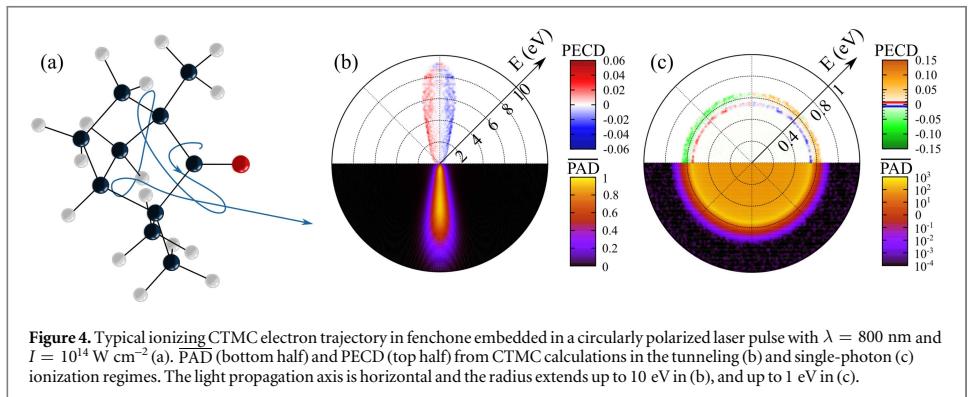
photons from the HOMO. There is no contribution of inner orbitals to the signal because of the exponentially decaying rate of tunnel-ionization with increasing IP. A clear PECD is observed, in the 1%–2% range. This demonstrates that PECD still persists in the tunneling regime, even high above the ionization threshold.

3. A classical outlook on PECD

In order to understand how the chiral potential succeeds in imprinting asymmetry in such a high intensity regime, we performed Classical Trajectory Monte Carlo (CTMC, [26, 27]) calculations. We focused on electron dynamics from the HOMO of fenchone, in the fixed-nuclei approximation. We used an approximate point-charges description of the ionic potential, where effective charges located on the nuclei of fenchone are set so as to reproduce the quantum mechanical potential issued from Hartree–Fock calculations [28]. For a given molecular orientation, the final (E, θ) -distribution of freed electrons is simply defined by counting among the $N = 10^6$ independent electron trajectories those with positive energy at the end of the interaction. A typical ionizing trajectory is displayed in figure 4(a). We then mimic random alignment of the experimental gas samples by repeating the CTMC calculations for an ensemble of molecular orientations defined in terms of Euler angles with regular spacing $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \pi/8 \text{ rad}$.

Figure 4(b) illustrates the $\overline{\text{PAD}}$ and PECD obtained at the end of a half-cycle pulse with $\lambda = 800 \text{ nm}$ and $I = 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. Such irradiation conditions correspond to tunnel-ionization for the HOMO, with a Keldysh parameter of $\gamma \approx 0.85$. The classical simulations are in very good qualitative agreement with the experimental results of figures 3(c) and (f). In the commonly accepted picture of tunneling, the electron is freed at a distance $r \sim \text{IP}/F_0$ from the center of the target, where F_0 is the maximum strength of the pulse electric field. Using Hartree–Fock results for IP, this yields $r \sim 7 \text{ a.u.}$ The ionic potential still presents small chiral anisotropy beyond such distances, which can thus induces small PECD. However our CTMC calculations reveal that the electron trajectories are submitted to significant multiple scattering on chiral nuclear structure before leaving the target, as exemplified in figure 4(a). This is the main source to significant PECD within CTMC.

PECD from one-photon ionization can also be described classically, in the framework of the sudden approximation. Photon absorption is assumed to give the electron a kick resulting in instantaneous modification of its momentum at fixed position. Absorption occurs randomly within one laser cycle and the magnitude of the kick, in opposite direction to the driving field, is determined so that the electron suddenly



reaches the energy $\hbar\omega_{\text{IP}}$. The subsequent dynamics of the freed electron is calculated over three laser cycles, during which the electric field amplitude linearly decreases down to 0. The PAD and PECD associated to absorption of 9.3 eV photons are presented in figure 4(c). A ring structure is obtained for the PAD, as expected. The PECD is weak, of the order of $\sim 1\%$ at the maximum of the PES. However it reaches very significant and opposite values, of the order of $\pm 15\%$, in the tail of the PES. This PECD shape shows that electrons with different kinetic energies have experienced significantly different scattering on the chiral potential. Similar features are observed in quantum mechanical descriptions [4, 29].

4. Conclusion

To sum up we have demonstrated that PECD is a universal effect in the photoionization of fenchone molecules by circularly polarized radiation. Molecular chirality is clearly encoded in the PADs whatever the ionization regime, ranging from one-photon to tunnel ionization. To what extent can these results be generalized to other chiral systems? One-photon VUV PECD has been measured in a broad range of chiral molecules. Its value varies a lot from one system to another, and depending on the photon energy. Nevertheless, PECD can be considered as a general effect in XUV photoionization. On the other hand, laser-based PECD was up to now only measured in a REMPI scheme. This sets quite a limitation on the range of systems that can be studied, and makes data interpretation challenging for example when multiple resonances are hit by the excitation process. Nevertheless, REMPI-PECD is considered as a promising technique and a great metrology tool, enabling for instance accurate determination of enantiomeric excess [30, 31]. In this work, we have bridged the gap between the generality of one-photon XUV PECD and the versatility of femtosecond laser sources by demonstrating that PECD could be observed in non-resonant multiphoton/tunnel ionization. The fact that PECD still exists in the strong-field regime is indeed not so intuitive, because this regime is often successfully described using the strong-field approximation, in which the influence of the chiral molecular potential is neglected. Our CTMC calculations have revealed that even in a strong laser field, the chiral potential was able to significantly affect the ionizing electrons, imprinting a forward/backward asymmetry. We have shown that this effect was qualitatively similar to the one at the origin of one-photon PECD. Thus, strong-field PECD should be a general effect, as XUV PECD is. Its magnitude will of course depend on the molecules, and it may be very weak in some specific cases.

The variety of ionization regimes in which PECD can be measured offers interesting perspectives to obtain complementary pictures of the chiral response. Tuning the wavelength and intensity of the driving laser in the MPI and ATI ranges enables probing different electronic ionizing states, from one-electron (Koopmans) to two-hole-one-particle configurations. vibrationally resolved PECD is also accessible in the MPI regime. All of this opens the route to more sophisticated multi-color ionization experiments, in which the control of different laser pulses will enable coherent control of the electron asymmetry, or to reach chiral information on the attosecond dynamics underlying molecular photoionization [32].

Acknowledgments

We thank R Bouillaud and L Merzeau for technical assistance, E Constant and E Mével for providing key apparatus used in the experiment, and G Garcia and L Nahon for helpful discussions. We acknowledge financial support by the European Union (LASERLAB-EUROPE 284464), the ANR MISFITS and the ANR Xstase, as well

as computational facilities provided by the Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain at University of Bordeaux [33]. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme No. 682978-EXCITERS). SB acknowledges the support of a NSERC Vanier Canada Graduate Scholarship.

References

- [1] Berova N, Polavarapu P L, Nakanishi K and Woody R W (ed) 2012 *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy* vol 1 (New York: Wiley)
- [2] Ritchie B 1976 *Phys. Rev. A* **13** 1411
- [3] Böwering N, Lischke T, Schmidtke B, Müller N, Khalil T and Heinzmamn U 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1187
- [4] Powis I, Harding C J, Garcia G A and Nahon L 2008 *Chem. Phys. Chem.* **9** 475
- [5] Garcia G A, Nahon L, Daly S and Powis I 2013 *Nat. Commun.* **4** 2132
- [6] Tia M, Cunha de Miranda B, Daly S, Gaie-Levrel F, Garcia G A, Powis I and Nahon L 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2698
- [7] Turchini S *et al* 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 1723
- [8] Ferré A *et al* 2015 *Nat. Photon.* **9** 93
- [9] Lux C, Wollenhaupt M, Bolze T, Liang Q, Kchler J, Sarpe C and Baumert T 2012 *Angew. Chem.* **51** 500
- [10] Lehmann C S, Ram N B, Powis I and Janssen M H M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 234307
- [11] Fanood M M R, Janssen M H M and Powis I 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 8614
- [12] Lux C, Wollenhaupt M, Sarpe C and Baumert T 2015 *Chem. Phys. Chem.* **16** 115
- [13] Fanood M M R, Powis I and Janssen M H M 2014 *J. Chem. Phys.* **A** **118** 11541
- [14] Lux C, Senftleben A, Sarpe C, Wollenhaupt M and Baumert T 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 02LT01
- [15] Kröner D 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 14510
- [16] Dreissigacker I and Lein M 2014 *Phys. Rev. A* **89** 053406
- [17] Garcia G A, Nahon L and Powis I 2004 *Rev. Scient. Instrum.* **75** 4989
- [18] Smialek M A, Hubin-Franskin M J, Delwiche J, Duflot D, Mason N J, Vronning-Hoffmann S, Souza G G B D, Rodrigues A M F, Rodrigues F N and Lima-Vieira P 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 2056
- [19] Powis I 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 111103
- [20] Nahon L *et al* 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12696
- [21] Schmidt M W *et al* 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [22] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R and Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **75** 650
- [23] Tawada Y, Tsuneda T, Yanagisawa, Yanai T and Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 8425
- [24] Yanai T, Tew D P and Handy N C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 51
- [25] Zhao A, Sandor P, Rozgonyi T and Weinacht T 2014 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47** 204023
- [26] Abrines R and Percival I C 1966 *Proc. Phys. Soc.* **88** 861
- [27] Botheron P and Pons B 2009 *Phys. Rev. A* **80** 023402
- [28] Schaftenaar G and Noordik J H 2000 *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **14** 123
- [29] Stener M, Fronzoni G, Di Tommaso D and Decleva P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3284
- [30] Fanood M M R, Ram N B, Lehmann C S, Powis I and Janssen M H M 2015 *Nat. Commun.* **6** 7511
- [31] Kastner A, Lux C, Ring T, Zillighoven S, Sarpe C, Senftleben A and Baumert T 2016 *Chem. Phys. Chem.* **17** 1111
- [32] Haessler S *et al* 2009 *Phys. Rev. A* **80** 011404(R)
- [33] <http://mcia.univ-bordeaux.fr>

ARTICLE V

Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism

S. Beaulieu, A. Comby, B. Fabre, D. Descamps, A. Ferré, G. Garcia, R. Géneaux, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, T. Ruchon, B. Pons, V. Blanchet, et Y. Mairesse.

Faraday Discussion , (2016), DOI :10.1039/C6FD00113K.

Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism

Samuel Beaulieu,^{ad} Antoine Comby,^a Baptiste Fabre,^a Dominique Descamps,^a Amélie Ferré,^a Gustavo Garcia,^b Romain Géneaux,^c Francois Légaré,^d Laurent Nahon,^b Stéphane Petit,^a Thierry Ruchon,^c Bernard Pons,^a Valérie Blanchet^a and Yann Mairesse^{*a}

Received 2nd May 2016, Accepted 8th June 2016

DOI: 10.1039/c6fd00113k

Measuring the ultrafast dynamics of chiral molecules in the gas phase has been a long standing and challenging quest of molecular physics. The main limitation to reach that goal has been the lack of highly sensitive chiroptical measurement. By enabling chiral discrimination with up to several 10% of sensitivity, photoelectron circular dichroism (PECD) offers a solution to this issue. However, tracking ultrafast processes requires measuring PECD with ultrashort light pulses. Here we compare the PECD obtained with different light sources, from the extreme ultraviolet to the mid-infrared range, leading to different ionization regimes: single-photon, resonance-enhanced multiphoton, above-threshold and tunnel ionization. We use single and multiphoton ionization to probe the ultrafast relaxation of fenchone molecules photoexcited in their first Rydberg states. We show that time-resolved PECD enables revealing dynamics much faster than the population decay of the Rydberg states, demonstrating the high sensitivity of this technique to vibronic relaxation.

1 Introduction

Chiral molecules are non-superimposable to their mirror images. The two images, called enantiomers, are defined by a left or right handedness in analogy to human hands. Enantiomers have essentially the same physical and chemical properties and can only be distinguished *via* their interaction with a chiral object, such as circularly polarized light or another chiral molecule.

Terrestrial life is homochiral. All the amino acids and sugars found in living terrestrial organisms have the same handedness (L and D respectively). A

^aUniversité de Bordeaux – CNRS – CEA, CELIA, UMR5107, F33405 Talence, France. E-mail: yann.mairesse@celia.u-bordeaux.fr

^bSynchrotron SOLEIL, Saint Aubin, BP 34, 91192 Gif-sur-Yvette, France

^cLidyl, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^dInstitut National de la Recherche Scientifique, Varennes, Québec, Canada

Faraday Discussions

Paper

consequence of this homochirality is that many biological processes are chiral-sensitive. For instance, two enantiomers of a given chemical species can have different flavors or healing properties. The identification of the left or right character of the molecules by chiral biological sensors is called chiral recognition. The understanding of the interaction of chiral species, and in particular the question of chiral recognition, is a central question in analytical chemistry and catalysis. Chiral reactivity is governed by nuclear rearrangements occurring on picosecond to femtosecond timescales. The nuclear motion is driven by electron dynamics which are typically much faster and at the attosecond scale. On what timescale does chirality imprint from nuclear to electronic structure? What are the dynamical mechanisms for the birth and death of chirality in chemical reactions? What are the fundamental processes governing chiral recognition? Answering these questions requires unraveling the dynamical aspects of the processes, which is only possible using ultrashort light pulses. However, this task is so difficult that, until very recently¹ no ultrafast dynamical chiral process had ever been measured in the gas phase, where isolated molecular systems can be studied with a high level of detail. This is due to the lack of a sensitive enough chiral discrimination technique. In the visible range, the differential response of a chiral molecule to left and right circularly polarized light (Circular Dichroism, CD), is related to the interference of electric and magnetic dipole transitions. Consequently, the CD values are generally weak, on the order of 10^{-5} to 10^{-3} in relative values from the visible to the X-ray range,² which is prohibitive for gas-phase measurements where absorption is especially weak. High enantio-sensitivity can be achieved by microwave spectroscopy,^{3,4} but this spectral range is not suited for ultrafast measurements on the femtosecond timescale.

Moving from an integral measurement such as absorption or total ionization yield, to a differential measurement such as angle-resolved photoemission enabled a strong increase in the sensitivity of chiral detection in the early 2000s through PhotoElectron Circular Dichroism (PECD).^{5,6} Unlike conventional CD, this very intense chiroptical effect is allowed within the electric dipole approximation. The ionization of randomly oriented chiral molecules by circular XUV light leads to a forward/backward asymmetry, with respect to the light propagation axis, in the angular distributions of the released electrons. This asymmetry reverses if the light helicity or the enantiomer is changed (Fig. 1) and can be very large – the highest measured value to date is 35%.⁷ PECD gives rise to forward/backward asymmetry because of the intrinsic chirality of the target. It should not be confused with the observed asymmetries which arise in the plane perpendicular to the light propagation axis in photoionization from achiral molecules with a well defined orientation, the so called Circular Dichroism in electron Angular Distribution, CDAD.⁸

PECD possesses a number of unique characteristics (for a review see ref. 9) which make it an ideal probe for molecular structural and dynamical investigations: (i) high signal-to-noise ratio – due to its purely electric-dipole nature, PECD is typically on the order of a few percents; (ii) initial molecular orbital sensitivity;¹⁰ (iii) dynamical final (continuum) state sensitivity depending on the electron kinetic energy; (iv) vibrational sensitivity – PECD was found to change sign between ground and vibrationally excited states, in clear violation of the Franck–Condon approximation.¹¹ Furthermore, PECD is very sensitive to conformation,^{12–14} chemical substitutions,^{15,16} isomerism^{10,17} and to dimerization and clustering. As

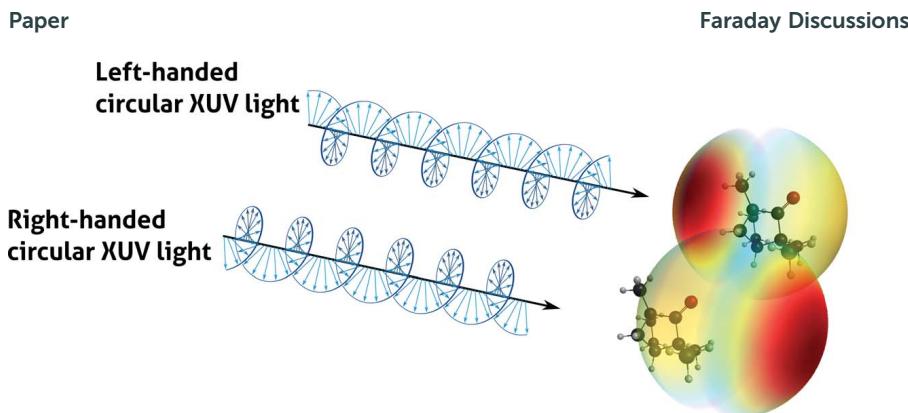


Fig. 1 Principle of photoelectron circular dichroism in XUV photoionization.

a consequence, subtle changes in electronic or nuclear molecular structures are expected to produce large modulations of PECD, which is thus a very good candidate for ultrafast time-resolved measurements on chiral compounds.

Time-resolved measurements of chirality do not only require a sensitive observable but also ultrashort circularly polarized light pulses, which are difficult to produce in the XUV range. One way to circumvent this issue is to use relatively intense circular femtosecond UV-visible pulses to perform multiphoton ionization of the chiral molecules. Several studies based on resonant-enhanced multiphoton ionization have shown that a strong PECD could emerge in this situation, with high sensitivity to isomerism.^{18–20} In the first part of the manuscript we compare the PECD obtained using different femtosecond sources, from the extreme ultraviolet to the mid-infrared range, resulting in different ionization regimes: single-photon, resonance-enhanced multiphoton, above-threshold and tunnel ionization. We discuss the advantages and drawbacks of these different cases in the perspective of probing the ultrafast dynamics of chiral molecules. In the second part we study the ultrafast relaxation of the showcase fenchone molecule photoexcited into 3s Rydberg states and show that PECD is a very good probe of the ongoing dynamics, revealing features that are unaccessible in conventional time-resolved photoelectron spectroscopy.

2 Photoelectron circular dichroism using ultrashort light pulses

The vast majority of PECD studies have been carried out in the single-photon XUV ionization regime, using synchrotron radiation. Indeed, synchrotron radiation is bright, tunable over a very large spectral range, and can be fully controlled in polarization – a perfect tool for spectroscopic investigations. However, its long duration prevents ultrafast dynamical studies. Femtosecond lasers can be used to cut temporal slices in the radiation,^{22,23} resulting in femtosecond pulses but at the cost of a much lower brightness. Free electron lasers do represent a valuable alternative but so far a single one (FERMI) delivers circular XUV pulses,²⁴ with

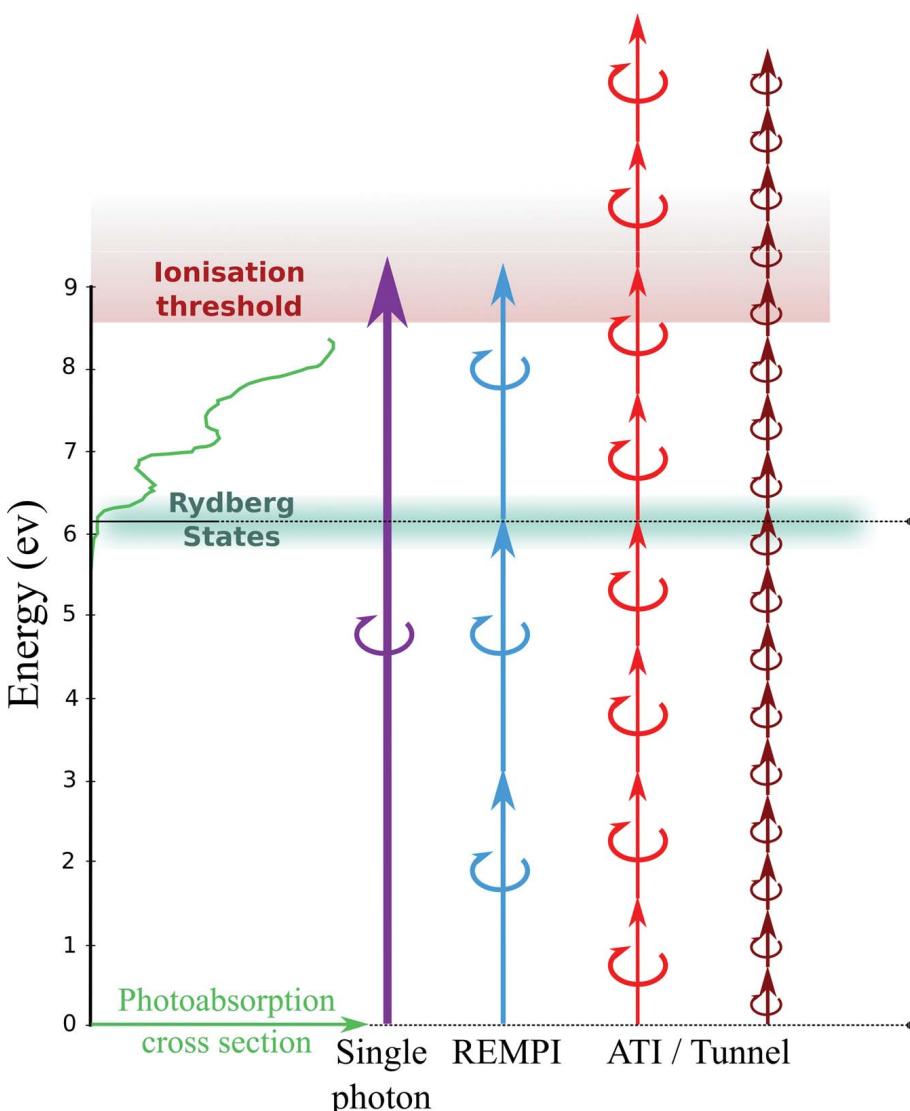


Fig. 2 Ionization schemes of fenchone molecules used in the PECD measurements discussed in the article, by photons at 133, 400, 800 and 1850 nm from left to right. The photoabsorption cross section is adapted from Pulm *et al.*²¹ The right panel shows the highest-occupied and 3s Rydberg state molecular orbitals.

a rather low repetition rate not suitable for coincidence imaging. In the following we show that high-order harmonic generation offers an elegant alternative.

Multiphoton PECD has emerged in the past few years as an alternative to XUV PECD, with a natural femtosecond resolution. Using ultrashort \sim 400 nm laser pulses, Lux *et al.* have demonstrated that a strong PECD could be observed in the 3-photon resonance-enhanced ionization of fenchone and camphor molecules.²⁵ Fanood *et al.*¹⁹ and Kastner *et al.*²⁶ have shown that multiphoton PECD has the necessary sensitivity to offer a reliable characterization of enantiomeric excesses. This technique is especially interesting in complex mixtures when combined with coincident mass spectrometry.¹⁹

In this work, we exclusively use fenchone molecules as a benchmark system to compare different ionization schemes, shown in Fig. 2: single photoionization by high-order harmonics of a 400 nm laser, resonant-enhanced multiphoton ionization by 400 nm pulses, above-threshold ionization by 800 nm pulses, and tunnel ionization by 1850 nm pulses.

2.1 Single-photon ionization from quasi-circular high-harmonics

High-order harmonic generation (HHG) occurs when an intense laser pulse is focused into a gas jet. The highly non-linear interaction of the strong field with the atoms or molecules results in the emission of bright, coherent, ultrashort (femtosecond to attosecond) pulses in the XUV range. HHG has been used for decades as a source of radiation for pump-probe spectroscopy and would be a very good source for PECD studies. Unfortunately, the HHG mechanism has an intrinsic preference for linearly polarized light. The high harmonics are emitted by a three step process.^{27–29} When the laser field is maximum, part of the electron wavefunction tunnels into the continuum; the wavepacket is accelerated by the strong field, which drives it back towards the parent ion; lastly, the wavepacket can recombine radiatively with this ion, emitting a short burst of extreme ultraviolet light. This last step is the reverse process of XUV photoionization. If the driving laser field is elliptical, then the minor component of the electric field drives the electron wavepacket away from its parent ion, strongly suppressing recombination. Using 20–30% ellipticity of the driving laser typically lowers the harmonic signal by one order of magnitude.³⁰ Furthermore, the ellipticity of the harmonics emitted in these conditions remains lower than the driving laser ellipticity.³¹

Converting the polarization state of high-harmonics from linear to circular can be achieved by multiple reflections on metallic surfaces.^{32,33} However, this technique is not so easy to implement and results in a strong decrease of the signal, due to the poor reflectivity of the surfaces in this wavelength range. In the past few years, a few solutions have emerged to solve this issue and directly produce bright highly elliptical high-order harmonics. The first one relies on shaping the laser electric field in the time domain. Using a combination of counter-rotating fundamental and second harmonic fields results in the emission of circularly polarized high harmonics with alternatively left or right polarizations.³⁴ While this configuration would be inadequate for molecular photoionization studies, due to the difficulties of deciphering the spectrum, it is certainly interesting for the condensed phase to investigate X-ray magnetic circular dichroism. The second solution is based on shaping of the laser field in the spatial domain. Generating high-harmonics from two interfering non-collinear counter-rotating circularly polarized fields produces highly elliptical harmonic beams.³⁵ The third solution, which we use here, is based on shaping the recollision process in the HHG mechanism using resonant high-harmonic generation.³⁶

Autoionizing states and shape resonances are known to have a strong influence in XUV photoionization, where they induce structures in the photoelectron spectrum, changes in the photoelectron angular distribution and scattering phase shifts.³⁷ By performing a complete characterization of the high-order harmonic emission in the vicinity of a shape resonance in SF₆ molecules, we have shown that the resonance had a similarly strong influence on the harmonic spectrum. Besides enhancing the harmonic yield, the resonance creates a strong

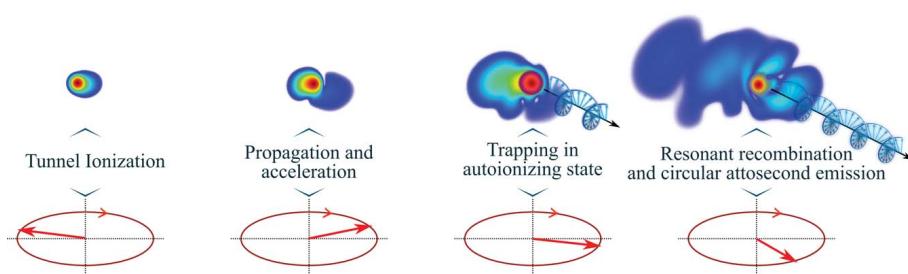


Fig. 3 Mechanism of elliptical resonant high-harmonic generation. The top color plot represents the electronic wavefunction from a 2D quantum calculation, evolving in an elliptical laser field whose instantaneous direction is depicted at the bottom.

orthogonal component to the harmonic electric field when driven by an elliptical laser. This results in the emission of quasi-circularly polarized light. This process is schematized in Fig. 3. An electron wavepacket tunnels out from the molecule and is driven by the elliptical strong field. When the wavepacket returns near its parent ion, it can get trapped into the potential well associated to the resonance before recombining. This adds an additional step to the standard 3-step model of HHG, as proposed by V. Strelkov.³⁸ Our simulations indicate that the shape resonance modifies the spatial profile of the electron wavepacket as it approaches the ionic core, as illustrated in Fig. 3.³⁹ Its perpendicular component increases, leading to a higher orthogonal harmonic field. Depending on the exact shape of the potential, this process can lead to the emission of quasi-circular high-order harmonics. This property was experimentally verified in the case of the shape resonance around 22–23 eV in SF₆ molecules, as well as for Rydberg resonances below the ionization threshold of argon.³⁹

The PECD measurements were performed using the 1 kHz Aurore laser system at CELIA, which delivers 25 fs, 7 mJ pulses at 800 nm. The laser pulses were frequency doubled in a 200 μm thick BBO crystal and focused by a 50 cm lens in a 3 mm long cell filled with SF₆ molecules. Using 400 nm rather than 800 nm pulses for HHG increases the energy spacing between harmonics from 1.55 to 3.1 eV, easing the assignment of the photoelectron spectra. The laser ellipticity was controlled using a motorized zero order half waveplate in front of a fixed zero order quarter waveplate, in order to keep the orientation of the polarization ellipse fixed in space. The harmonics were directly sent into the interaction region of a Velocity Map Imaging Spectrometer (VMIS), without any focusing optics to avoid modifying the XUV polarization state and perturbing the ionization process with an additional intense 400 nm field. A motorized aperture was tuned to limit the diameter of the XUV beam and achieve a good resolution of the photoelectron images. A sample of enantiopure (+)-fenchone molecules (Sigma Aldrich) at room temperature was connected to a heated metallic nozzle (390 K) with 300 μm diameter located 7 cm away from the interaction zone of the VMIS. The pressure in the interaction region was 2×10^{-6} mbar (with a 5×10^{-8} mbar background pressure).

The velocity map imaging spectrometer records the bidimensional projection of a tridimensional photoelectron angular distribution $S_p(E, \theta)$, which can be decomposed as a sum of Legendre polynomials P_i :

$$S_p(E, \theta) = \sum_{i=0}^{l_{\max}=2N} b_i^p(E) P_i(\cos(\theta)) \quad (1)$$

where $p = \pm 1$ is the light helicity, E is the photoelectron energy, θ its ejection angle with respect to the light propagation direction, and N the number of photons involved in the ionization process (see *e.g.* ref. 25). The expansion coefficients $b_i^p(E)$ are extracted by a least-squares fitting of the experimental distributions.⁴⁰ The first coefficient $b_0(E)$ is the angle-integrated photoelectron spectrum (PES). The odd coefficients reflect the forward/backward asymmetry along the optical axis in the photoelectron angular distribution. The angle-resolved photoelectron spectrum (ARPES) is calculated by:

$$\text{ARPES}(E, \theta) = \frac{S_{-1} + S_{+1}}{2} \quad (2)$$

The PECD, which quantifies the forward/backward asymmetry relative to the ARPES signal, is defined as

$$\text{PECD}(E, \theta) = \frac{S_{-1} - S_{+1}}{\text{ARPES}(E, \theta)} \quad (3)$$

The normalization procedure can strongly overestimate the PECD in areas where the ARPES is low (and noisy). It also modifies the angular distribution of the asymmetry, and does not directly reflect the shape of the antisymmetric part of the ARPES. To avoid this, in the following we will thus also use an alternative definition to monitor the absolute forward/backward asymmetry:

$$\text{APEC}(E, \theta) = \frac{S_{-1} - S_{+1}}{\max(\text{ARPES})} \quad (4)$$

Last, to evaluate the difference between the number of electrons emitted in the forward and backward hemispheres, we will use the general expression of multiphoton PECD:¹⁸

$$\text{MPPECD}(E) = \frac{1}{b_0} \left(2b_1 - \frac{1}{2}b_3 + \frac{1}{5}b_5 - \frac{5}{32}b_7 + \frac{6}{64}b_9 \dots \right) \quad (5)$$

which reduces to $2b_1/b_0$ in the single photon case.

Fig. 4 shows the ARPES (a) and PECD (b) obtained by ionizing fenchone by harmonics 3 (9.3 eV photon energy) and 5 (15.5 eV) of the 400 nm laser. This one-photon absorption case corresponds to $N = 1$ in eqn (1). The PES ($b_0(E)$, Fig. 4(c)) presents a sharp peak around 0.5 eV whose height is normalized to 1, followed by a broad bump from ~ 1 to ~ 5.5 eV. An additional (tiny) maximum is noticeable around 6.75 eV. In order to assign these features to ionization pathways, we performed Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) calculations of the electronic spectra of the neutral and cationic fenchone using the GAMESS-US package.⁴¹ The geometry of fenchone has been optimized at the TDDFT level of theory, employing a 6-311++G** basis and CAMB3LYP hybrid exchange–correlation functional. The same geometry has been used for the cation, yielding a vertical ionization potential of 8.74 eV, in very good agreement

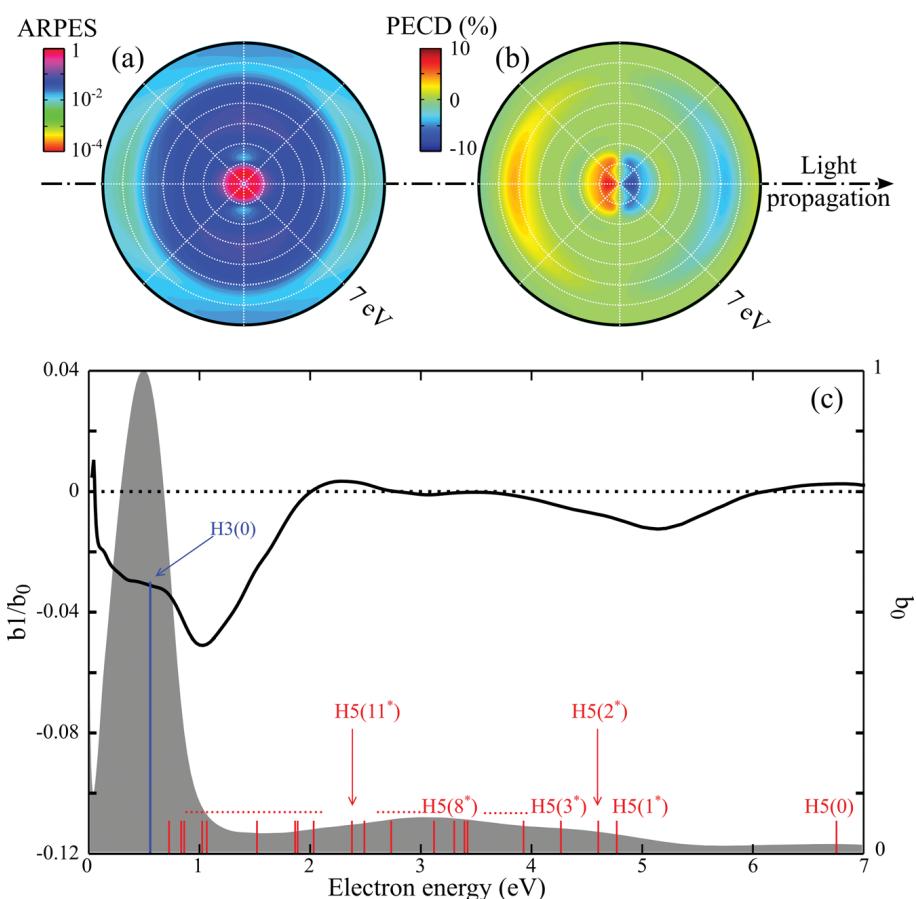


Fig. 4 Single-photon ionization of (+)-fenchone with harmonics 3 and 5 of a 400 nm, $\pm 30\%$ ellipticity laser pulse. ARPES (a) and PECD (b); the light propagation axis is horizontal and the radius extends from 0 to 7 eV. (c): b_0 (gray area) and normalized b_1/b_0 (black line) Legendre coefficients as a function of electron kinetic energy; the positions of PES peaks expected from TDDFT calculations are marked by $Hq(i^*)$, which is a shortcut to the $Hq(0 \rightarrow i^*)$ notation employed in the text.

with the experimental one, 8.72 eV. These calculations provide the vertical ionization potentials $I_p^{0 \rightarrow i^*}$ from the ground state of fenchone (0) to the ground (0) and excited (i^*) states of the associated cation. These ionization potentials (I_p) are used in Fig. 4 to identify the different ionization channels $0 \rightarrow i^*$ opened by the absorption of the q^{th} harmonic according to energy conservation $E = q\hbar\omega_0 - I_p^{0 \rightarrow i^*}$. The main and secondary maxima in the PES correspond to the $H3(0 \rightarrow 0)$ and $H5(0 \rightarrow 0)$ ionizing processes, respectively. The broad bump results from ionization leaving the cation in excited states, $H5(0 \rightarrow i^*)$. Within the Koopman's approximation, these processes would be understood as ionization of inner molecular orbitals. However for $i > 11$ two-hole-one-particle configurations, *i.e.* ionization + excitation processes, come into play. Interestingly, the excited state contributions vanish in the PECD image which only shows peaks centered at $H3(0 \rightarrow 0)$ and $H5(0 \rightarrow 1^*)$, with respective magnitudes of 10 and 3%. This indicates that the PECD associated to neighbouring $0 \rightarrow i^*$ channels, with i in the range 4–12, alternates between positive and negative values so that their overlap

leads to an average value close to zero. The dichroism is further presented in Fig. 4 in terms of b_1/b_0 which represents, according to eqn (1), half the PECD along the light propagation axis. Remarkably b_1/b_0 does not maximize at the locations of the PES peaks, but on their falling edges. This could be due to several effects. First, for a given electronic and vibrational state of the cation, b_1 inherently depends on the kinetic energy of the electron.¹⁰ Second, simulations have shown that vibrational excitation of the ion played an important role, with a dramatic b_1 change in the falling edge of the PES associated to vibrations that explore different parts of the potential.¹¹ Last, b_1 could be modified by the contributions from different ionic states, produced by adjacent H5(0 → i^*) channels with $16 \leq i \leq 20$. It should be noted that the harmonics used in the experiment are only elliptical, such that the extracted values of PECD and b_1 do not represent the asymmetry of the response of the molecule to a purely circular radiation as in synchrotron experiments.¹⁷ Nevertheless, the PECD signal is strong, and this measurement demonstrates the possibility of using femtosecond pulses produced by resonant HHG to reveal the chiral response of a molecule.

2.2 Resonant-enhanced multiphoton ionization

The advantage of quasi-circular HHG is that it delivers XUV pulses capable of producing a PECD signal by single-photon absorption. This enables straightforward comparison with spectroscopic studies carried out at synchrotrons, and also

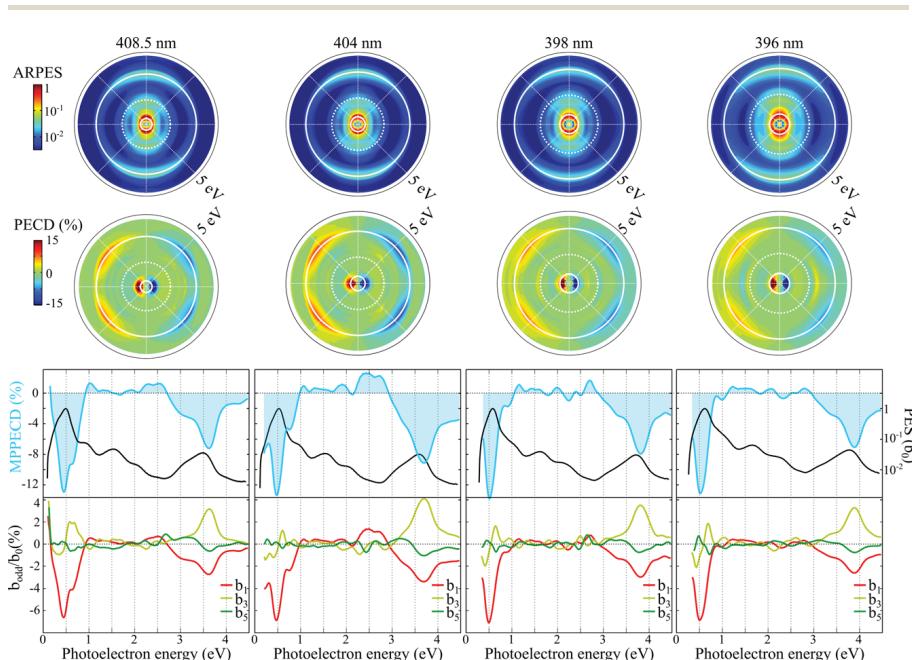


Fig. 5 Resonance-enhanced multiphoton ionization of (+)-fenchone. ARPES (top) and PECD (middle) for 408.5 nm 1×10^{13} W cm $^{-2}$, 404 nm 5×10^{12} W cm $^{-2}$, 398 nm 5×10^{12} W cm $^{-2}$ and 396 nm 2×10^{13} W cm $^{-2}$ pulses. The light propagation axis is horizontal and the radius extends from 0 to 5 eV. The continuous circle shows the expected electron energies for ionization from the HOMO, and the dashed circle from the HOMO-1. The PECD is set to zero when the ARPES is below 0.25% of its maximum. The associated PES, MPPECD and Legendre coefficients are plotted in the bottom graphs.

Faraday Discussions

Paper

offers *a priori* an easier comparison with calculations, avoiding effects due to the transition *via* intermediate states and their possible alignment. On the other hand, multiphoton ionization makes PECD measurements possible directly using femtosecond laser pulses without the need of the intermediate HHG step, offering an interesting alternative. In order to compare the two techniques, we studied the multiphoton ionization of fenchone by the same 400 nm laser pulses as the ones used in HHG. We focused the circularly polarized laser pulses with a 50 cm focal lens into the VMIS. Two-photon absorption resonantly excites the molecules into a 3s-Rydberg state (of energy 6.11 eV according to TDDFT calculations and 5.9 eV according to absorption measurements²¹), facilitating subsequent ionization. The acquisition procedure was similar to that used for XUV ionization. The images were analyzed by setting $N = 5$ in eqn (1) in order to account for absorption of up to 5 photons in above-threshold ionization.

In order to evaluate the influence of the resonance in the PECD signal, we performed measurements at different laser wavelengths. Fig. 5 shows the ARPES and PECD obtained using laser pulses at 408.5 nm (3.04 eV) and $1 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, 404 nm (3.07 eV) and $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$, 398 nm (3.12 eV) and $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$, 396 nm (3.14 eV) and $2 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$. The laser intensities are slightly different but we have observed that at fixed wavelength, the PECD remains independent of the laser intensity within the 0.5 to $2 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ range, in good agreement with previous measurements.²⁰ The ARPES is constituted of three main peaks, corresponding to 3- and 4-photon ionization of the HOMO ($4\omega_0(0 \rightarrow 0)$ and $4\omega_0(0 \rightarrow 0)$, around 0.5 eV and 3.5 eV electron energy respectively), and 4-photon ionization of the HOMO-1 ($3\omega_0(0 \rightarrow 1^*)$ around 1.5 eV). These peaks shift to higher energy as the laser wavelength decreases, as expected. Apart from that, the ARPES does not show strong sensitivity to the laser wavelength within the scanned range. This indicates that the electron spectrum is not very sensitive to the details of the Rydberg excitation. At 408.5 nm, the two-photon absorption excites the fenchone molecules in the lower part of the 3s band, while at 396 nm the excitation lies in the upper part of the 3s, inducing about 200 meV of vibrational excitation, and overlaps with the beginning of the 3p band calculated at 6.56 eV and measured at 6.25 eV.²¹ Stark shifts may bring the 3p band out of the photoexcitation spectrum, such that the wavelength scan that we performed may not enable changing the electronic character of the resonance. Our measurements show that the level of vibrational excitation of the resonant intermediate state does not affect the ARPES. The Rydberg and ionic potential energy surfaces are generally quasi-parallel. The vibrational distribution of the ionic populations thus tends to be the same as the Rydberg states, following the propensity rule $\Delta\nu = 0$. As a consequence, the photoelectron associated to different vibrational states of the ion all have the same kinetic energy, whatever the level of vibrational excitation of the Rydberg states.⁴² This prevents the resolution of vibrational effects in REMPI photoelectron spectra. Changing the photon energy by δE thus does not result in a shift of the photoelectron spectrum by $3\delta E$, as in a direct 3-photon ionization, but by δE , since only the last photon of the 2 + 1 process plays a role. The photon energy difference between 396 nm and 408.5 nm is $\delta E = 92$ meV, which agrees reasonably well with the measured energy shift of the 2 + 1 peak ($\delta E^{\text{exp}} = 115$ meV) and 2 + 2 peaks ($\delta E^{\text{exp}} = 250$ meV). Since PECD is *a priori* very sensitive to vibrational excitation of the cation, one can wonder if it will reveal any feature connected to deviations of the $\Delta\nu = 0$ propensity rule in the REMPI process.

Paper

Faraday Discussions

The angular resolved PECD shows a remarkable stability as a function of the laser wavelength. The PECD is strong for the $3\omega_0(0 \rightarrow 0)$ and $4\omega_0(0 \rightarrow 0)$ channels. By contrast, no measurable PECD is detected from the HOMO-1 despite the presence of a significant $4\omega_0(0 \rightarrow 1^*)$ peak in the ARPES. The PECD associated to the 3 and 4 photon ionization of the HOMO have different angular distributions. This is reflected by the evolution of the Legendre coefficients with electron energy (Fig. 5, bottom). The $3\omega_0(0 \rightarrow 0)$ component has a dominant b_1 character (maximum around 0°) while the $4\omega_0(0 \rightarrow 0)$ shows stronger b_3 with an opposite sign (maximum around 45°). These results could be interpreted as an indication that PECD in fenchone is mainly imprinted by the absorption of a single or two photons from the excited state. However, this is not a general effect, since previously reported $2 + 1$ REMPI measurements in camphor, an isomer of fenchone with very similar structure of the HOMO, showed a strong b_3 component.²⁵

The maximum MPPECD of the $3\omega_0(0 \rightarrow 0)$ transition is around -13% at all wavelengths. It thus has a similar amplitude and the same sign as the one recorded in single photon absorption (see Fig 4). While the photoelectron peak shifts linearly with photon energy, the MPPECD remains maximized at 0.5 eV, with a sign change of b_3 around this energy. This insensitivity to the ionizing photon wavelength indicates that the strong peak of the MPPECD between 0 and 1 eV is the effect of the electron kinetic energy, as established in near threshold single-photon absorption.¹⁷ There is no signature of vibrational excitation with an alternating asymmetry like the ones we recently observed in limonene molecules.⁴³ This indicates that the $\Delta\nu = 0$ propensity rule for ionization from the 3s Rydberg states is maintained in the MPPECD of fenchone, and that the magnitude of this MPPECD is mainly fixed by the kinetic energy of the photoelectron and not affected by the variation of the chiral potential induced by the vibrational excitation in the cation.

For the $4\omega_0(0 \rightarrow 0)$ transition, the MPPECD maxima are upshifted by 100–200 meV with respect to the PES peaks. The MPPECD reaches -8% at 404 nm, while it is only -6% at 408.5 nm and 398 nm. These values, which are peak values of the MPPECD, are slightly higher than those previously reported, which were averaged over the FWHM of the electron energy distribution.⁴⁴ They can be compared to the $+4.78\%$ PECD recorded in single absorption of a 12.4 eV photon ionizing the HOMO.¹⁷ The MPPECD at $4\omega_0$ is stronger, with an opposite sign. Obviously, although the photoelectron has the same kinetic energy and is associated to the same ionic state, it does not experience the same scattering in the chiral potential. In the ATI picture, the absorption of the fourth photon occurs when the electron is already slightly away from the ionic core, when most of the scattering into the molecular potential has happened. Since this scattering, and the associated interference of the outgoing partial waves, is what sets the value of the PECD, the MPPECD is mostly determined by the $2 + 1$ process, and only slightly modified by the absorption of one additional photon. We have observed a similar sign change of the MPPECD relative to the single photon PECD in the $2 + 1$ and $2 + 2$ ATI peak in limonene.⁴³ Theoretical investigations are required to confirm this hypothesis as well as to establish the sensitivity of MPPECD to vibrational excitation.

2.3 Above-threshold and tunnel ionization

By enabling direct measurements with femtosecond laser pulses, resonance-enhanced multiphoton ionization provides a valuable alternative to single-photon

absorption for time-resolved PECD studies. However the necessity to hit a resonance sets a limitation to the generality of the method. Furthermore, the influence of the resonance, and the probable alignment of the corresponding intermediate state, on the measured PECD remain unclear, and the comparison to theory is more complex. We thus investigated the possibility to perform PECD measurements using high-order above threshold ionization, in which the influence of resonances should be much weaker, or in the tunneling regime. The ionization regime can be characterized by the Keldysh parameter,

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \omega_0 \sqrt{\frac{I_p}{2E^2}}, \text{ where } I_p = 8.72 \text{ eV is the ionization potential of fenchone,}$$

U_p the ponderomotive potential, and E the amplitude of the laser electric field. In a semi-classical picture of tunnel ionization, γ is the ratio between the time taken by the electron to go through the potential barrier and the laser period. Low values of $\gamma (< 1)$ are characteristic of the tunneling regime, in which the barrier is quasi-static during ionization. By contrast the $\gamma > 1$ regime is the multiphoton ionization regime.

In the REMPI measurements discussed above, the Keldysh parameter was typically 3.8 ($I \sim 2 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ at 400 nm). In order to decrease γ , we can increase the laser intensity and/or wavelength. Fig. 6 shows the evolution of the ARPES and PECD decreasing γ from 7.6 to 0.6. Increasing the laser intensity at 400 nm increases the cutoff of the ATI spectrum, as seen in the ARPES reaching 12 eV in Fig. 6(b) compared to 5 eV in Fig. 6(a). The ARPES is constituted of two series of peaks, associated to photoionization of the HOMO and HOMO-1. While the $4\omega_0(0 \rightarrow 1^*)$ ionization did not show any PECD in the measurements shown in Fig. 5, a significant one is now observed from the HOMO-1 for higher ATI orders. Multiphoton ionization is thus able to reveal the PECD from multiple orbitals. The spectrum is less congested than in the single-photon ionization case, where much more channels are open. Indeed, multiphoton ionization is

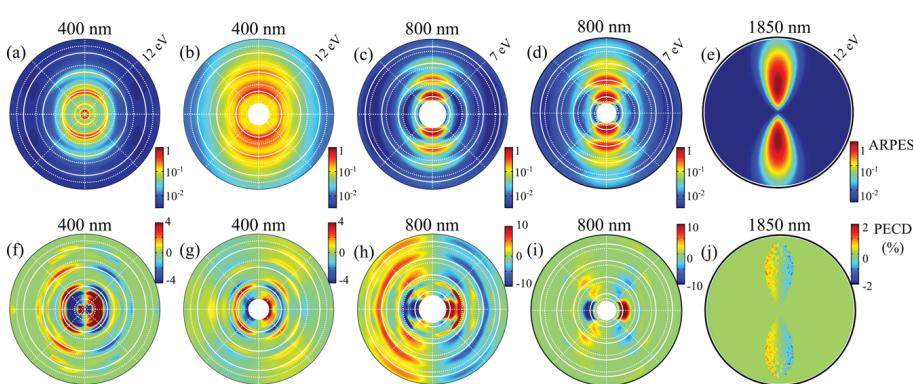


Fig. 6 Photoionization of (+)-fenchone from ATI to the tunneling regime. ARPES and PECD for $\lambda = 402 \text{ nm}$ pulses with $I \sim 5 \times 10^{12}$ (a and f) and $I \sim 4 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$ pulses with $I \sim 9 \times 10^{12}$ (c and h) and $I \sim 1.3 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ (d and i). The continuous circle shows the expected electron energies for ionization from the HOMO, and the dashed circle from the HOMO-1. The ponderomotive shift is taken into account. (e and j) Raw projection of the ARPES and PECD for $\lambda = 1850 \text{ nm}$ pulses with $I \sim 4 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$. The light propagation axis is horizontal and the radius extends from 0 to 12 eV in (a, b and e) and 0 to 7 eV in (c and d).

Paper

Faraday Discussions

expected to favor ionization from orbitals that lie close enough to the HOMO, typically within an energy range smaller than the ionizing photon energy.⁴⁵

This trend is confirmed by decreasing the photon energy from 3.1 eV to 1.55 eV (Fig. 6(c) and (h)). A single frequency comb appears in the ARPES and PECD, corresponding to ionization from the HOMO. The PECD remains quite strong, in the $\pm 5\%$ range even for the highest detected peak associated to the absorption of 10 photons. When the laser intensity increases, the ARPES becomes more sharply peaked along 90° , *i.e.* around the laser polarization plane, and the PECD decreases. This decrease is the signature of a stronger influence of the laser field on the outgoing scattering electron compared to the chiral potential.

The pure tunnel-ionization regime is reached by further increasing the laser wavelength to 1850 nm (Fig. 6(e) and (j)). The ARPES is very sharp, and a significant PECD is measured over the whole energy range, up to energies corresponding to the absorption of more than 30 photons. No contribution from the inner orbitals appears, since their ionization probability decays exponentially with the ionization potential. This measurement demonstrates that PECD can be observed even far away from the ionization threshold. This regime is usually described by the strong-field approximation, which consists in neglecting the influence of the ionic potential on the electron dynamics after tunneling. Our results show the failure of this approximation and reveal the influence of the electron scattering in the chiral molecular potential, as recently predicted by Dreissigacker and Lein.⁴⁶ We have recently shown that this could be understood within a purely classical picture of ionization through classical trajectory Monte-Carlo simulations.⁴³

2.4 Conclusions

Photoelectron circular dichroism can be measured in all ionization regimes, from the single-photon to tunnel ionization, using ultrashort light pulses. The number of open channels depends on the ionization regime, offering complementary pictures of the chiral molecules. All energetically permitted channels are open in XUV one-photon ionization, and the direct transition to the continuum enables the probing of the vibrational state of the ion.¹¹ In the perspective of dynamical measurements, for instance in the case of a vibrational wavepacket in the ground electronic state, the high number of ionization channels can be considered as an advantage, since it would enable measuring the response of different molecular orbitals to the nuclear dynamics. On the other hand the channel identification in the ARPES and PECD can be complex. Coincidence electron-ion detection is a solution to this issue, enabling (partial) separation of the different channels by their different dissociative ionization pathways. In comparison, REMPI has the advantage to strongly favour resonant channels, even though several resonant channels can co-exist as we have seen in fenchone. The drawback is the complexity of the interpretation: the resonant character of the ionization may be modulated by the ongoing molecular dynamics, introducing an additional parameter to the sensitivity of the experiment. As the driving wavelength and intensity increase towards the tunneling regime, the number of open channels decreases, reflecting the exponential decay of tunnel ionization with increasing ionization potential. In the tunneling regime a weak PECD remains despite the 10^8 V cm^{-1} electric field. This PECD purely originates from the HOMO. This

configuration could offer a simple picture for dynamical measurements, but has the disadvantage of showing a rather low sensitivity and of being based on the use of strong laser fields, which can significantly perturb the probed molecule.

3 Time-resolved photoelectron circular dichroism

The resonance-enhanced multiphoton ionization of fenchone studied above was carried out through the excitation of Rydberg states around 6.1 eV. We conducted time-resolved measurements to follow the ultrafast relaxation of these Rydberg states and to investigate the sensitivity of PECD as a probe of the molecular dynamics. After summarizing the results of our first pump–probe study in which we used a single photon process for both the pump and probe steps,¹ we investigate the case of multiphoton absorption.

3.1 Single photon excitation and single-photon ionization

The first (3s) Rydberg states of fenchone lie slightly above 6 eV (Fig. 7). We thus generated the fourth harmonic of our 800 nm pulses to produce 6.17 eV (201 nm) pulses with 30 meV bandwidth and $\sim 2 \mu\text{J}$ energy. The pulses were linearly polarized, and were focused around $5 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ by a lens into the VMIS.

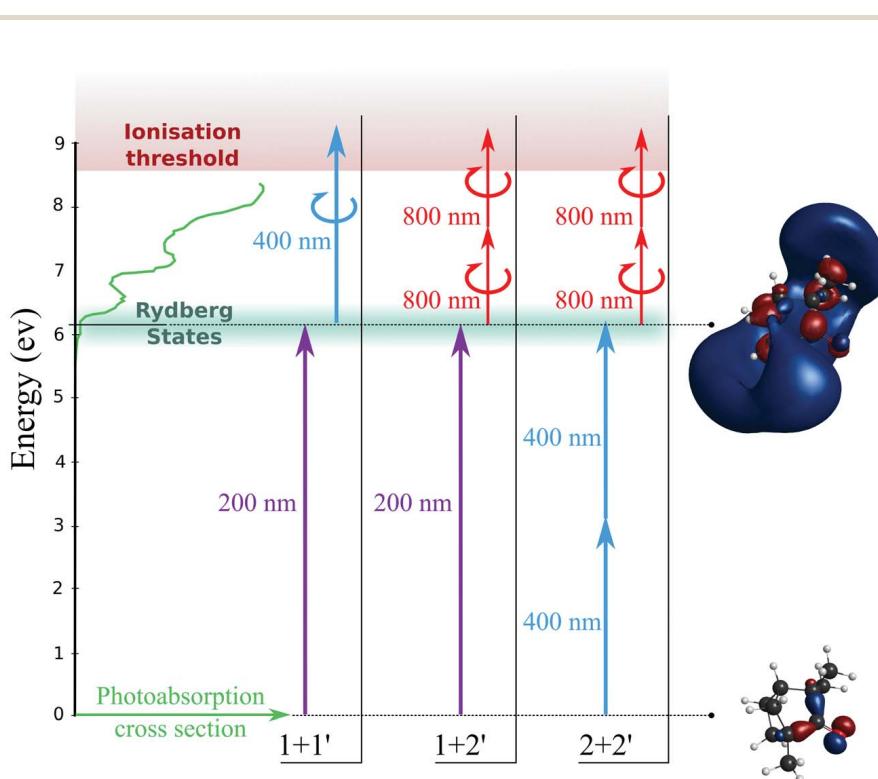


Fig. 7 Pump and probe configuration for time-resolved photoelectron circular dichroism in fenchone molecules. The right panel shows the highest-occupied and 3s Rydberg state molecular orbitals.

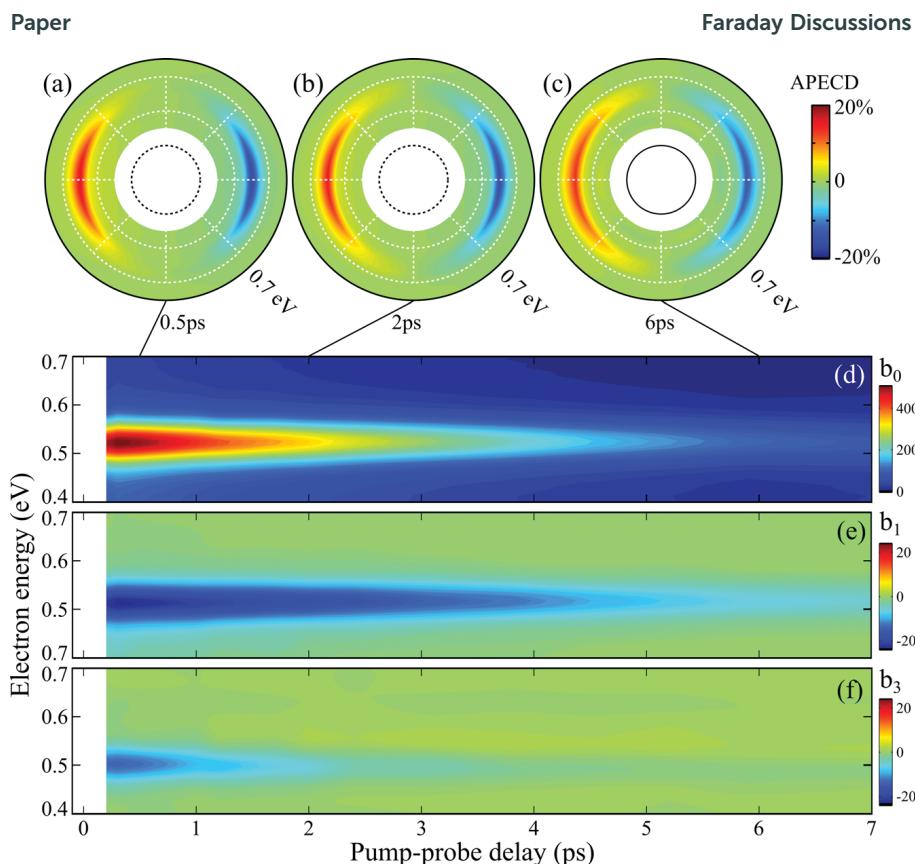


Fig. 8 Time-resolved PECD measurements in fenchone in a $1 + 1'$ configuration (201 nm linearly polarized pump and 404 nm circularly polarized probe). The top polar plots show the APECD recorded at three pump probe delays: 0.5 ps (a), 2 ps (b) and 6 ps (c). The light propagation direction is horizontal and the radius extends from 0 to 0.7 eV. The lower contour plots depict the evolution of the Legendre coefficients b_0 (d), b_1 (e) and b_3 (f) as a function of electron kinetic energy and pump probe delay.

Enantiopure fenchone molecules were injected by a pulsed Even–Lavie valve operating at a 1 kHz rate and backed with 12 bars of He. For the probe, we generated 3.08 eV (404 nm) pulses with 35 meV bandwidth by second harmonic generation, and sent them in a zero order quarter waveplate to convert their polarization state to circular. The pulses were focused into the VMIS at $\sim 1 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ with an independent lens. The temporal resolution of the experiment was limited by the dispersion of the focusing optics and vacuum window, leading to a 170 fs cross-correlation time between the pump and probe. For each pump–probe delay, the probe laser helicity was switched every 45 000 laser shots to record a series of 8 left and 8 right images. The pump–probe delay was then scanned consecutively ten times to smooth out slow drifts in the experiment. Background images corresponding to the probe pulse alone were recorded for each helicity and subtracted from each image.

Fig. 8 shows the evolution of the PES and APECD (eqn (4)) as a function of pump–probe delay. The PES is centered around 0.52 eV, which corresponds to a $1 + 1'$ transition in which all the excess energy goes to the electron ($\text{KE} = E_{\text{pump}} + E_{\text{probe}} - I_p = 0.53 \text{ eV}$, where $I_p = 8.72 \text{ eV}$ is the experimental vertical ionization

potential of fenchone). The PES does not show any significant shift as a function of pump–probe delay, and decays monotonically with a 3.3 ps characteristic time. This evolution reflects the lifetime of the 3s Rydberg states.

A significant PECD is observed, which is remarkable given the high level of excitation of the molecule: even though the electron lies initially in a Rydberg state, orbiting quite far away from the ionic core, its scattering into the chiral potential as it leaves the molecule during ionization by the probe pulse is sufficient to imprint a strong forward/backward asymmetry. This asymmetry has the same sign and amplitude as the ones shown in Fig. 4 and 5 in single-photon and one-color REMPI respectively. Our PECD studies on static molecules have suggested that in REMPI, the effective order of the Legendre decomposition may be set by the number of photons absorbed from the resonance. The linear + circular experiment that we perform here gives an opportunity to test this hypothesis. The APECD is not only constituted of b_1 but also b_3 terms, despite the fact that a single circularly polarized photon is involved in the ionization process from the 3s Rydberg state. The evolution of the Legendre coefficients with pump–probe delay provides an explanation to this apparent paradox. At short delays, the interplay of negative b_1 and b_3 leads to a rather sharp PECD distribution around the laser propagation direction (see snapshot at 0.5 ps). As the pump–probe delay increases to 6 ps, b_3 almost vanishes and the PECD distribution has a much broader angular extension, very similar to the single-photon ionization case (Fig. 4). Exponential fittings of the Legendre coefficients (averaged around the maximum of the photoelectron spectrum) give a 3.9 ps decay time for b_1 and 1.4 ps for b_3 . Why would the b_3 component decay faster than the Rydberg state population? The excitation process by the linearly polarized pump pulses introduces an anisotropy in the sample, because the excitation probability is maximized for a given molecular orientation. This anisotropy in the molecular excitation means that the ionized molecules are not randomly oriented. Orientation effects have been shown theoretically to strongly modify the angular structure of PECD,⁴⁶ and probably cause the appearance of higher order Legendre polynomials in our experiment. The molecules being at non-zero temperature, they rotate with time. This rotation results in a loss of the excitation orientation after a certain time, determined by the moment of inertia of the molecules and rotational temperature of the gas jet.⁴⁷

The PECD can be quantified by integrating the Legendre coefficients around the peak of the PES and calculating the multiphoton MPPECD defined in eqn (5), where the sum is here restricted to its first two terms since the transition is a two-photon process. The MPPECD is found to experience a fast decrease with a minimum around 0.4 ps, followed by an increase to reach the limit value of 14.6%. These results can be found in another publication.¹ If PECD was simply sensitive to the population decay of the Rydberg states, then the MPPECD, which is a normalized quantity, should remain constant with the pump–probe delay. This evolution is thus a first demonstration of the sensitivity of TRPECD to vibronic dynamics.

3.2 Single photon excitation and two-photon ionization

Our measurements on static molecules have illustrated the dependence of the PECD angular distributions on the number of ionizing photons. Following this

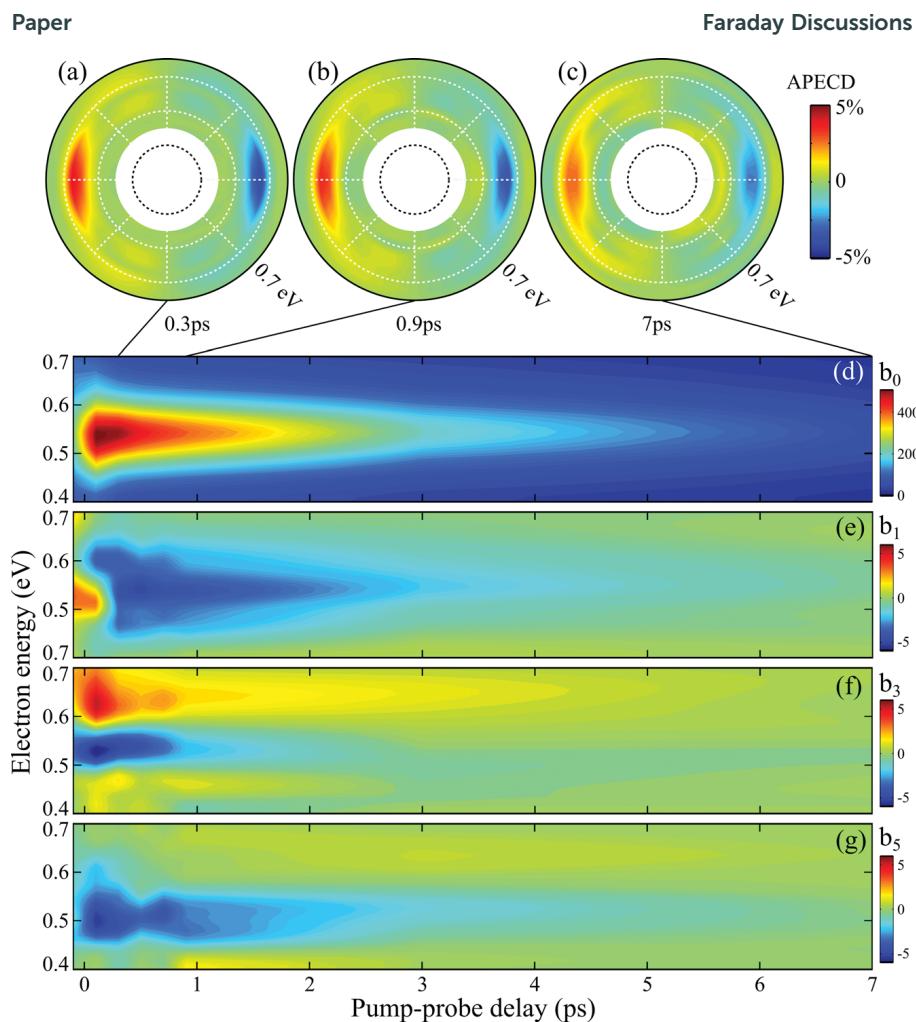


Fig. 9 Time-resolved PECD measurements in fenchone in a $1 + 2'$ configuration (201 nm linearly polarized pump and 800 nm circularly polarized probe). The top polar plots show the APECD recorded at three pump–probe delays: 0.3 ps (a), 0.9 ps (b) and 7 ps (c). The light propagation direction is horizontal and the radius extends from 0 to 0.7 eV. The lower contour plots depict the evolution of the Legendre coefficients b_0 (d), b_1 (e), b_3 (f) and b_5 (g) as a function of electron kinetic energy and pump–probe delay.

observation, we have repeated the pump–probe measurements of the relaxation of the 3s Rydberg states using two 800 nm photons as a probe ($1 + 2'$ configuration). This change is accompanied by an improvement of the temporal resolution of the experiment (~ 100 fs cross correlation time), since the 800 nm pulses are only 30 fs long. The two-photon ionization here is a REMPI process, with a strong resonance around 7.7 eV to the 3d Rydberg states mixed with the second valence state (Fig. 7).

Fig. 9 shows the temporal evolution of the Legendre coefficients as well as snapshots of the APECD at three pump–probe delays. The PES (b_0) is centered at the same energy as in the $1 + 1'$ scheme (0.52 eV) but is significantly broader, reflecting the broader bandwidth of the probe pulses. The signal decays in 3.2 ps, in agreement with the 3s Rydberg lifetime measured above. The APECD is much

Faraday Discussions

Paper

weaker than in the $1 + 1'$ case, and shows rich angular structures. The high-order asymmetric coefficients of the Legendre decomposition, b_3 and b_5 , reveal the existence of two energetic components with very different behaviors. Below 0.6 eV, b_3 is negative with a 1.1 ps decay. This is very similar to what was observed in the $1 + 1'$ scheme (Fig. 8). In this energy range, a strong b_5 component exists. The combined effect of b_3 and b_5 is visible in the angular distribution of the PECD, which shows lobes peaking around $\theta \approx \pm 60^\circ$ and 120° . These lobes disappear above 0.6 eV, where b_3 is positive, with a slower 3.3 ps decay, and b_5 is null.

The PECD measurements show a transition below and above 0.6 eV between two energy components separated by ~ 100 meV, which are invisible in the PES. What could be the origin of these components? There are two main differences compared to the $1 + 1'$ scheme. First, the ionization process is here a 2-photon REMPI. In the 3-photon REMPI with the 3s Rydberg as the intermediate state, the main effect of the resonance seemed to be the decrease of the effective number of ionizing photons contributing to the Legendre decomposition of the PECD, leading to a dominant b_1 term. However as we stressed before, this effect depends on the nature of the intermediate state since in camphor, strong b_1 and b_3 were measured.²⁰ Here, the Rydberg states involved in the 2-photon REMPI are higher in energy, such that we cannot draw any simple conclusion on the effect of the resonance on the Legendre decomposition, even if it probably plays an important role.

The second difference compared to the $1 + 1'$ measurement is the broader bandwidth of the ionizing pulses, which enables a larger range of electron kinetic energies to be reached. Since PECD results from the scattering of the electrons in the molecular potential, it is very sensitive to the electron kinetic energy. For instance, the b_1 parameter in single-photon ionization from the HOMO of camphor or fenchone was predicted to vary abruptly between 0 and 1 eV.¹⁷ The single-photon ionization measurements from Fig. 4 are not able to resolve this effect, since the detection cannot isolate the contribution from the HOMO. By contrast the $2 + 1$ REMPI ionization measurements at 400 nm show a clear electron kinetic energy effect.

The $1 + 2'$ scheme selects a well defined ionization channel through the excitation and REMPI detection. It is thus likely that the transition observed at 0.6 eV is a near-threshold kinetic energy effect. In that case, why would the different component show a different time-dependence? The low energy part of the b_3 reflects the decay of excitation anisotropy, meaning that this component is enhanced by the partial selection of molecular orientations operated by the excitation process, as observed in the $1 + 1'$ scheme. The high energy component is not affected by this decay, which shows that it is more robust to orientation averaging. These observations provide precious information to understand and to model the electron scattering in the chiral molecular potential, near the ionization threshold.

In addition to the picosecond dynamics, the time-resolved PECD measurements show a faster and spectacular evolution in the first few hundreds of femtoseconds (see Fig. 9(e), with a rapid sign change of the recorded asymmetry). As in the $1 + 1'$ case, this demonstrates the high sensitivity of the technique. In order to achieve optimal resolution of these fast dynamics, we performed $2 + 2'$ measurements through the same Rydberg resonances using shorter laser pulses.

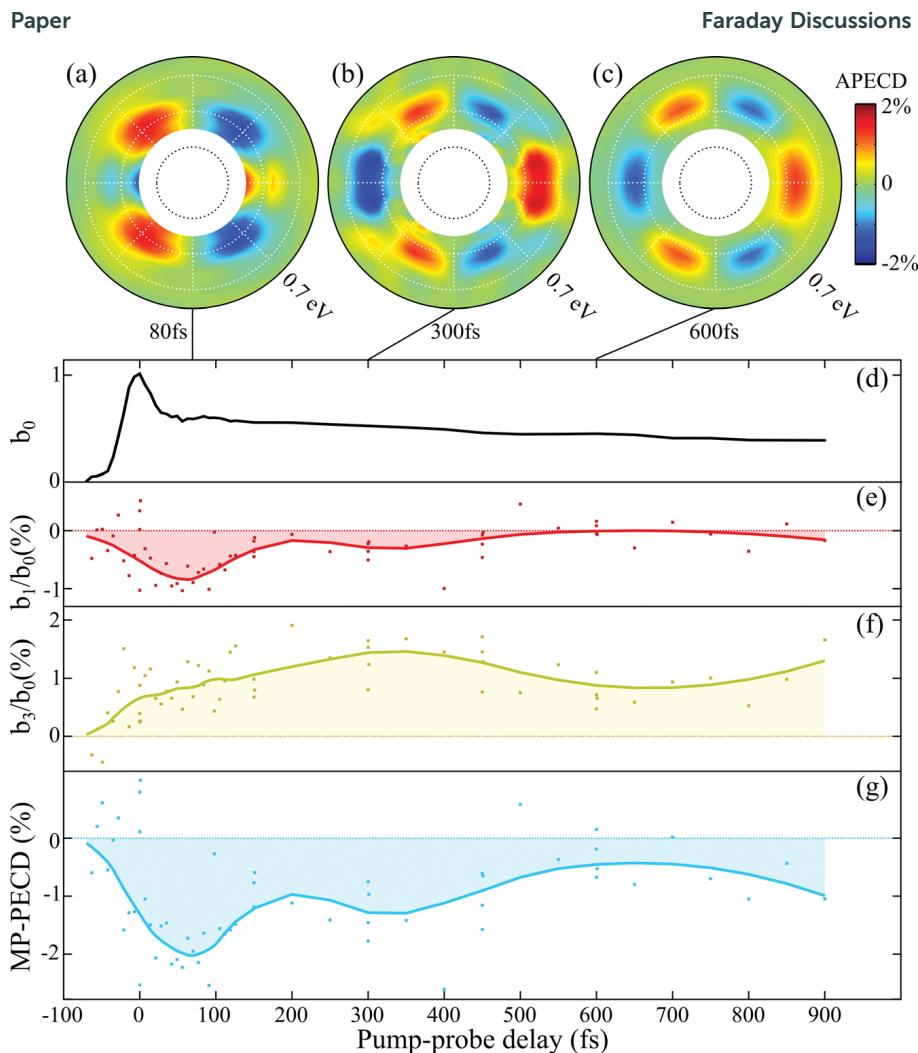


Fig. 10 Time-resolved PECD measurements in fenchone in a $2 + 2'$ configuration (400 nm linearly polarized pump and 800 nm circularly polarized probe). (a–c) APECD averaged around three pump–probe delays: 80 ± 20 , 300 ± 50 and 600 ± 50 fs. The light propagation direction is horizontal and the radius extends from 0 to 0.7 eV. The lower plots depict the temporal evolution of the PES b_0 (d), normalized Legendre coefficients b_1/b_0 (e), b_3/b_0 (f), and MPPECD (g).

3.3 Two-photon excitation and two-photon ionization

For this last TRPECD experiment, we used linearly polarized 400 nm pulses with 9 nm bandwidth to photoexcite fenchone molecules by resonant two-photon absorption, and ionized with circularly polarized 800 nm pulses. The cross correlation time was below 50 fs in this experiment. The fenchone source here was the continuous nozzle described in the static PECD measurements. The overall PECD is much weaker than in the $1 + 1'$ and $1 + 2'$ cases, reaching a maximum value of 2%. The angle-resolved APECD show a very fast evolution (Fig. 10(a)–(c)). This evolution can be quantified by monitoring the Legendre coefficients averaged over the width of the PES peak, as a function of pump–probe delay. The PES

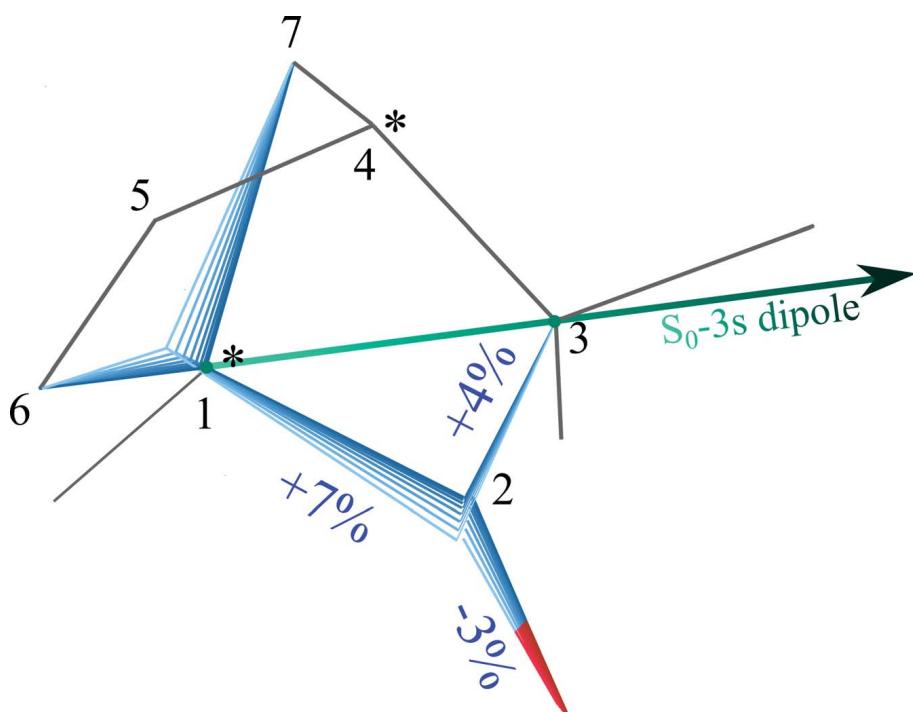


Fig. 11 Modification of the fenchone molecule from the ground electronic state to the equilibrium geometry of the 3s Rydberg state. The stronger bond length changes from the TDDFT calculations are indicated.

(b_0) decays smoothly while the Legendre coefficients and MPPECD show some oscillations. The MPPECD maximizes at 80 fs, with equally strong but opposite b_1 and b_3 , and at 320 fs, with a dominant contribution of b_3 . At 600 fs, the PECD is almost a pure b_3 term.

The drastic change of the b_1/b_3 ratio between $1 + 2'$ and $2 + 2'$ is quite fascinating and opens interesting questions that need to be addressed both experimentally and theoretically:

- With a 2-photon excitation, a stronger selectivity is expected in the orientation of the excited molecules. Does this type of alignment effect enhance the b_3 contribution?

- A 2-photon excitation means that antisymmetric vibrational modes can be excited. Does this type of excitation in the 3s Rydberg states enhance the b_3 contribution compared to the fully symmetric vibrational wavepacket created in one-photon excitation?

These fast oscillations of the PECD reflect rapid changes in the molecular geometry. We have performed TD-DFT calculations to determine the dominant motion of the wavepacket launched by the pump pulse on the 3s potential energy surface. The main gradient of this surface corresponds to the C1–C2 stretching, in the vicinity of the carbonyl group. The main modifications of bond lengths as the molecule goes from the ground electronic state to the equilibrium geometry of the 3s Rydberg state are indicated in Fig. 11. We expect that this main vibrational motion will be accompanied by energy transfers to other vibrational modes, as

well as to internal conversion onto lower valence states. The detailed understanding of the PECD signal would require a complete calculation of the wavepacket dynamics, which is far beyond the scope of this work. Let us stress that the dynamics revealed by the TRPECD measurements are invisible in the TRPES signal, confirming the relevance of photoelectron circular dichroism as a probe of ultrafast dynamics of chiral molecules.

4 Conclusions

We have performed an extended investigation of photoelectron circular dichroism in the photoionization of enantiopure fenchone molecules in different ionization regimes, and found that PECD is a universal effect. Each regime has its specificities in terms of signal strength and ionization channel sensitivity, offering complementary looks at the chiral molecules. We have used time-resolved PECD to track the ultrafast relaxation of a Rydberg wavepacket, proving that this observable could reveal ultrafast dynamics that is invisible in time-resolved photoelectron spectra. The comparison of different pump and probe schemes shows spectacular differences in the angular distribution of the PECD, which are an additional illustration of its sensitivity. These first results mark the birth of ultrafast time-resolved measurements of chirality in the gas phase. Understanding the outcome of the measurements will require an extensive theoretical work, but the parametric study that we have performed should enable determining what key parameters are at play. A essential aspect of future experiments will be to increase the temporal resolution to track the fastest vibronic dynamics with high contrast.

Several other ultrafast chiral discrimination techniques have been developed very recently, that could provide complementary information on the dynamics of chiral molecules. First, high-order harmonic generation by elliptical laser pulses in chiral molecules was shown to be very sensitive to the handedness of the molecules.⁴⁸ This technique, which has intrinsic attosecond resolution, could lead to huge contrasts in pump–probe measurement.⁴⁹ Second, we have recently shown that chiral wavepackets could be probed with linearly polarized light. We have measured a forward/backward asymmetry in the photoionization of fenchone molecules excited by circularly polarized light and ionized by linear radiation. This process emerges from a macroscopic asymmetry in the photoexcited wavepacket, an effect we called photo excitation circular dichroism. PXCD is an interferometric process and is a very good probe of ultrafast molecular relaxations.

One question remains open: what will be the sensitivity of these different observables to valence state dynamics? The wavepacket spreading over the reaction coordinates often blurs the photoelectron spectra and prevents resolving the dynamics from TRPES. Will TRPECD, chiral HHG or TRPXCD be able to overcome this issue? The very high sensitivity of these methods to vibrations and electronic states leads us to be optimistic.

Acknowledgements

We thank R. Bouillaud and L. Merzeau for technical assistance and E. Constant and E. Mével for providing key apparatus used in the experiment. We

acknowledge financial support of the European Union (LASERLAB-EUROPE 284464), the ANR MISFITS and the ANR Xstase. SB acknowledges the support of a NSERC Vanier Canada Graduate Scholarship.

References

- 1 A. Comby, S. Beaulieu, M. Boggio-Pasqua, D. Descamps, G. Garcia, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, B. Fabre, Y. Mairesse and V. Blanchet, 2016, submitted.
- 2 G. Prümper, J. Viefhaus, S. Cvejanović, D. Rolles, O. Gessner, T. Lischke, R. Hentges, C. Wienberg, W. Mahler, U. Becker, B. Langer, T. Prosperi, N. Zema, S. Turchini, B. Zada and F. Senf, *Phys. Rev. A*, 2004, **69**, 062717.
- 3 D. Patterson, M. Schnell and J. M. Doyle, *Nature*, 2013, **497**, 475–477.
- 4 C. Mederack, R. Wolf and M. Schnell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 11656–11659.
- 5 B. Ritchie, *Phys. Rev. A*, 1976, **13**, 1411–1415.
- 6 N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil and U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1187–1190.
- 7 S. Daly, I. Powis, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose and L. Nahon, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 064306.
- 8 D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.*, 2007, **105**, 1757–1768.
- 9 L. Nahon, G. A. Garcia and I. Powis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2015, 322–334.
- 10 I. Powis, C. J. Harding, G. A. Garcia and L. Nahon, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 475–483.
- 11 G. A. Garcia, L. Nahon, S. Daly and I. Powis, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2132.
- 12 G. A. Garcia, L. Nahon, C. J. Harding and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1628–1639.
- 13 S. Turchini, D. Catone, G. Contini, N. Zema, S. Irrera, M. Stener, D. Di Tommaso, P. Decleva and T. Prosperi, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 1839–1846.
- 14 M. Tia, B. Cunha de Miranda, S. Daly, F. Gaie-Levrel, G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 2765–2779.
- 15 M. Stener, G. Fronzoni, D. D. Tommaso and P. Decleva, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3284–3296.
- 16 G. A. Garcia, H. Dossmann, L. Nahon, S. Daly and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 16214–16224.
- 17 L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanle, V. Blanchet, R. Géneaux and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 12696.
- 18 C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis and M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 234307.
- 19 M. M. R. Fanood, M. H. M. Janssen and I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8614–8617.
- 20 C. Lux, M. Wollenhaupt, C. Sarpe and T. Baumert, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 115–137.
- 21 F. Pulm, J. Schramm, J. Hormes, S. Grimme and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, 1997, **224**, 143–155.

Paper	Faraday Discussions
22 R. W. Schoenlein, S. Chatopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents and M. S. Zolotorev, <i>Science</i> , 2000, 287 , 2237–2240.	
23 N. Cutić, F. Lindau, S. Thorin, S. Werin, J. Bahrdt, W. Eberhardt, K. Holldack, C. Erny, A. L'Huillier and E. Mansten, <i>Phys. Rev. Spec. Top.-Accel. Beams</i> , 2011, 14 , 030706.	
24 E. Allaria, B. Diviacco, C. Callegari, P. Finetti, B. Mahieu, J. Viefhaus, M. Zangrando, G. De Ninno, G. Lambert, E. Ferrari, J. Buck, M. Ilchen, B. Vodungbo, N. Mahne, C. Svetina, C. Spezzani, S. Di Mitri, G. Penco, M. Trovó, W. M. Fawley, P. R. Rebernik, D. Gauthier, C. Grazioli, M. Coreno, B. Ressel, A. Kivimäki, T. Mazza, L. Glaser, F. Scholz, J. Seltmann, P. Gessler, J. Grünert, A. De Fanis, M. Meyer, A. Knie, S. P. Moeller, L. Raimondi, F. Capotondi, E. Pedersoli, O. Plekan, M. B. Danailov, A. Demidovich, I. Nikolov, A. Abrami, J. Gautier, J. Lüning, P. Zeitoun and L. Giannessi, <i>Phys. Rev. X</i> , 2014, 4 , 041040.	
25 C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe and T. Baumert, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , 2012, 51 , 1–6.	
26 A. Kastner, C. Lux, T. Ring, S. Züllighoven, C. Sarpe, A. Senftleben and T. Baumert, <i>ChemPhysChem</i> , 2016, 17 , 1119.	
27 M. Y. Kuchiev, <i>JETP</i> , 1987, 45 , 404.	
28 K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro and K. C. Kulander, <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 1993, 70 , 1599–1602.	
29 P. B. Corkum, <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 1993, 71 , 1994–1997.	
30 K. S. Budil, P. Salières, M. D. Perry and A. L'Huillier, <i>Phys. Rev. A</i> , 1993, 48 , R3437–R3440.	
31 P. Antoine, B. Carré, A. L'Huillier and M. Lewenstein, <i>Phys. Rev. A</i> , 1997, 55 , 1314–1324.	
32 B. Vodungbo, A. Barszczak Sardinha, J. Gautier, G. Lambert, C. Valentin, M. Lozano, G. Iaquaniello, F. Delmotte, S. Sebban, J. Lüning and P. Zeitoun, <i>Opt. Express</i> , 2011, 19 , 4346–4356.	
33 F. Willems, C. T. L. Smeenk, N. Zhavoronkov, O. Kornilov, I. Radu, M. Schmidbauer, M. Hanke, C. von Korff Schmising, M. J. J. Vrakking and S. Eisebitt, <i>Phys. Rev. B</i> , 2015, 92 , 220405.	
34 A. Fleischer, O. Kfir, T. Diskin, P. Sidorenko and O. Cohen, <i>Nat. Photonics</i> , 2014, 8 , 543–549.	
35 D. D. Hickstein, F. J. Dollar, P. Grychtol, J. L. Ellis, R. Knut, C. Hernández-García, D. Zusin, C. Gentry, J. M. Shaw, T. Fan, K. M. Dorney, A. Becker, A. Jaroní-Becker, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane and C. G. Durfee, <i>Nat. Photonics</i> , 2015, 743.	
36 A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet and Y. Mairesse, <i>Nat. Photonics</i> , 2015, 9 , 93–98.	
37 M. Piancastelli, <i>J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.</i> , 1999, 100 , 167–190.	
38 V. Strelkov, <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 2010, 104 , 123901.	
39 A. Ferré, A. E. Boguslavskiy, M. Dagan, V. Blanchet, B. D. Bruner, F. Burgy, A. Camper, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, J. Gaudin, G. Geoffroy, J. Mikosch, S. Patchkovskii, S. Petit, T. Ruchon, H. Soifer, D. Staedter,	

Faraday Discussions

Paper

- I. Wilkinson, A. Stolow, N. Dudovich and Y. Mairesse, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5952.
- 40 G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4989.
- 41 M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis and J. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
- 42 V. Blanchet, K. Raffael, G. Turri, B. Chatel, B. Girard, I. A. Garcia, I. Wilkinson and B. J. Whitaker, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 164318.
- 43 S. Beaulieu, A. Ferré, R. Géneaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse and B. Pons, *New J. Phys.*, 2016, **18**, 102002.
- 44 C. Lux, A. Senftleben, C. Sarpe, M. Wollenhaupt and T. Baumert, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2016, **49**, 02LT01.
- 45 A. Zhao, P. Sándor, T. Rozgonyi and T. Weinacht, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2014, **47**, 204023.
- 46 I. Dreissigacker and M. Lein, *Phys. Rev. A*, 2014, **89**, 053406.
- 47 A. Blokhin, M. Gelin, E. Khoroshilov, I. Kryukov and A. Sharkov, *Opt. Spectrosc.*, 2003, **95**, 346–352.
- 48 R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez, J. Higuet, B. E. Schmidt, A. F. Alharbi, F. Légaré, V. Blanchet, B. Fabre, S. Patchkovskii, O. Smirnova, Y. Mairesse and V. R. Bhardwaj, *Nat. Phys.*, 2015, **11**, 654–658.
- 49 O. Smirnova, Y. Mairesse and S. Patchkovskii, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2015, **48**, 234005.

