



**HAL**  
open science

# Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées

Vincent Renard

► **To cite this version:**

Vincent Renard. Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 2005. Français. NNT: . tel-00009705

**HAL Id: tel-00009705**

**<https://theses.hal.science/tel-00009705>**

Submitted on 8 Jul 2005

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

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



Ecole doctorale Carnot

**Thèse**  
Présentée par

**Vincent Renard**

Pour obtenir le titre de  
Docteur en Physique

*Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de  
courtes durées*

Soutenue le 17 juin 2005 devant le jury composé de :

F. De Fornel	Directrice de recherche à l'Université de Bourgogne	Présidente du jury
O. Atabek	Directeur de Recherches à l'Université de Paris XI	Rapporteur
E. Cormier	Maître de conférence à l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
C. Dion	Assistant-Professeur à l'Université d'Umeå	Examineur
S. Guérin	Maître de conférence à l'Université de Bourgogne	Examineur
O. Faucher	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
B. Lavorel	Directeur de Recherches à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse



Laboratoire de Physique de l'université de Bourgogne  
CNRS-UMR 5027  
Faculté des sciences Mirande  
BP 47870 – 21078 Dijon – France







**Thèse**  
Présentée par

**Vincent Renard**

Pour obtenir le titre de  
Docteur en Physique

***Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de  
courtes durées***

Soutenue le 17 juin 2005 devant le jury composé de :

F. De Fornel	Professeur à l'Université de Bourgogne	Présidente du jury
O. Atabek	Directeur de Recherches à l'Université de Paris XI	Rapporteur
E. Cormier	Maître de conférence à l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
C. Dion	Assistant-Professeur à l'Université d'Umeå	Examineur
S. Guérin	Maître de conférence à l'Université de Bourgogne	Examineur
O. Faucher	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
B. Lavorel	Directeur de Recherches à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse



Laboratoire de Physique de l'université de Bourgogne  
CNRS-UMR 5027

Faculté des sciences Mirande  
BP 47870 – 21078 Dijon – France



*À ma mère,  
À mon père...*



## Remerciements

*Je remercie d'abord MM. H. Berger et J.P. Champion qui m'ont accueilli au sein du laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB).*

*Je tiens ensuite à remercier sincèrement mes directeurs de thèse, Olivier Faucher et Bruno Lavorel qui m'ont encadré au cours de ces dernières années. Leur disponibilité et leur patience m'ont été d'un grand secours aussi bien lors des expériences proprement dites qu'au cours des phases plus "littéraires". Grâce à leurs connaissances et leur pédagogie, j'ai pu aborder ce difficile et vaste sujet qu'est la dynamique moléculaire dans les meilleures conditions possibles.*

*Je remercie les membres du jury, à commencer par Mme Frédérique de Fornel qui en a accepté la présidence, les rapporteurs Osman Atabek et Eric Cormier et les examinateurs Claude Dion et Stéphane Guérin pour leurs commentaires et leurs propositions (dont j'ai pris bonne note).*

*Je voudrais en particulier remercier Stéphane Guérin qui a élaboré les modèles théoriques présentés dans cette thèse ainsi que Yevgenya Pashayan dont les compétences informatiques sont à la base des simulations numériques que j'ai pu effectuer.*

*De nombreux autres membres du laboratoire ont également participé de manière active au développement de ce travail. Je remercie donc Robert Saint-Loup qui était à l'affût de la moindre fuite, Bernard Sinardet, Marcel Chapuis et Stéphane Pernot qui m'ont aidé sur de nombreux problèmes techniques ainsi que l'ensemble du personnel de l'atelier qui peut fournir LA pièce qu'il faut dans des temps records.*

*Bien sûr, je n'oublie pas tous ceux sans qui, par leur aide ou leur simple présence, cette thèse n'aurait pas été la même : Nico (trois ans d'aquarium commun... c'est pas rien), Mathias, Davy, Alexis, Sylvain, Lilian, Mathieu, Fred, Edouard (Les anciens qui sont passés sur l'autre rive de la thèse), Anne-laure, Jérémy, Alex et sa musique, Olivier, Laurent, Eric, Kevin, Christophe, Wilfried, Youssef, Mahdi, Kochonland et les successeurs : Arnaud et Vincent, bonne chance à eux. Et à tous : Merci.*

*Je remercie tous mes amis qui m'ont soutenu et parfois même, ont essayé de comprendre ce que je faisais : Raf, Rémy, Ludo, Richard, Gwen, Bruno, Cyril, Ben, Estelle, Yo, Bertrand, Ben (un autre), JB (qui a fourni le vin durant ces dernières années), Seb (je vais peut-être suivre tes conseils) et tous les autres...*

*Mes derniers remerciements iront tout naturellement à ma famille : Ma mère Marie-France qui m'a toujours soutenu et encouragé, ma sœur Céline, insupportable mais indispensable, et sa fille Maëlys qui prend la même voie que sa mère.*



Ce travail de thèse a contribué aux articles suivants :

## **Publiées**

1. “Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique “, V. Renard, M. Renard, S. Guérin, Y.T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, H.R. Jauslin, *Physical Review Letters* **90**, 153601 (2003)
2. “Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment”, V. Renard, M. Renard, A. Rouzée, S. Guérin, H.R. Jauslin, B. Lavorel, O. Faucher, *Physical Review A*, **70**, 033420 (2004)
3. “ Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross-defocusing”, V. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, *Optics Letters*, **30**, 70 (2005)
4. “Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment”, A. Rouzée, V. Renard, B. Lavorel, O. Faucher, *Journal of Physics B*, **38**, 2329 (2005)

*dans un domaine annexe*

5. “Wavelength dependence of multiphoton ionization of xenon”, P. Kaminsky, R. Wiehle, V. Renard, A. Kazmierczak, B. Lavorel, O. Faucher, B. Witzel, *Physical Review A*, **70**, 053413 (2004)
6. “Femtosecond time resolved CARS spectroscopy: Experiment and modelization of speed memory effects on H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures in the collision regime”, H. Tran, P. Joubert, L. Bonamy, B. Lavorel, V. Renard, F. Chaussard, O. Faucher, and B. Sinardet, *Journal of chemical Physics*, **122**, 194317 (2005)

## **En préparation**

7. “Etude de l’alignement de molécules linéaires par un réseau transitoire”



<b><u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u></b> .....	<b>5</b>
<b><u>CHAPITRE II - ALIGNEMENT DES MOLECULES PAR LASER</u></b> .....	<b>9</b>
<b>II.1 Introduction</b> .....	<b>10</b>
II.1.1 Etat de l'art.....	10
II.1.2 Motivations de l'étude .....	12
<b>II.2 Comportement de l'alignement en fonction des paramètres laser</b> .....	<b>14</b>
II.2.1 Rappels sur le mouvement rotationnel des molécules .....	14
II.2.2 Cas résonnant et non résonnant. Orientation et alignement.....	18
II.2.3 Influence de la durée des impulsions sur l'alignement des molécules .....	21
II.2.3.1 Impulsions longues .....	22
II.2.3.2 Impulsions ultracourtes : alignement post impulsion .....	25
<b>II.3 Valeur de <math>\langle \cos^2\theta \rangle</math> pour caractériser l'alignement</b> .....	<b>29</b>
<b>II.4 Mesure de l'alignement par photofragmentation</b> .....	<b>33</b>
II.4.1 Les techniques de détection .....	34
II.4.2 Dissociation des molécules .....	37
<b>II.5 Recherche de méthodes non-intrusives : techniques « tout optique »</b> .....	<b>39</b>
<b>II.6 Conclusion</b> .....	<b>41</b>
<b><u>CHAPITRE III - MESURE DE L'ALIGNEMENT PAR TECHNIQUE DE POLARISATION</u></b> .....	<b>43</b>
<b>III.1 Présentation du principe de mesure</b> .....	<b>44</b>
III.1.1 Rappel sur les techniques pompe-sonde .....	44
III.1.2 Technique de mesure .....	45
III.1.2.1 Relation entre l'alignement des molécules et la biréfringence du milieu.....	45
III.1.2.2 Application à la mesure de biréfringence .....	47
III.1.2.3 Observable mesurée .....	49
III.1.3 Dispositif expérimental.....	50
III.1.3.1 Source laser.....	50
III.1.3.2 Dispositif.....	51
<b>III.2 Résultats</b> .....	<b>52</b>
III.2.1 Mesures non calibrées.....	57
III.2.1.1 Evolution qualitative.....	57
III.2.1.2 Température ambiante .....	59
III.2.1.3 Basse température .....	64
III.2.2 Mesures calibrées.....	70
III.2.2.1 Utilisation de l'argon pour calibrer le signal de biréfringence .....	70
III.2.2.2 Validation de la méthode .....	72

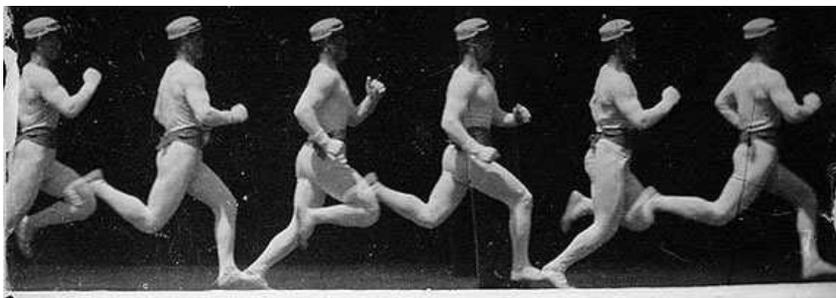
<b>III.3 Conclusion .....</b>	<b>75</b>
<b>Complément du chapitre III : Calcul de l'observable.....</b>	<b>77</b>
<b><u>CHAPITRE IV - MESURE DE L'ALIGNEMENT PAR DEFOCALISATION .....</u></b>	<b><u>81</u></b>
<b>IV.1 Origine du phénomène .....</b>	<b>82</b>
IV.1.1 Alignement de molécules et profil d'indice.....	82
IV.1.2 Lentille Kerr.....	84
IV.1.2.1 Focalisation.....	84
IV.1.2.2 Effet sur la propagation aux grandes distances.....	87
IV.1.3 Dispositif expérimental.....	92
<b>IV.2 Résultats.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.3 Conclusion .....</b>	<b>97</b>
<b>Complément du chapitre IV :Calcul de la défocalisation .....</b>	<b>99</b>
<b><u>CHAPITRE V - DIFFRACTION PAR UN RESEAU DE MOLECULES ALIGNEES .</u></b>	<b><u>103</u></b>
<b>V.1 Introduction.....</b>	<b>104</b>
V.1.1 Présentation générale .....	104
V.1.2 Dispositif expérimental.....	105
<b>V.2 Création de l'alignement au croisement de deux faisceaux polarisés linéairement</b>	<b>108</b>
V.2.1 Position du problème .....	108
V.2.2 Polarisation parallèles.....	108
V.2.3 Polarisation perpendiculaires .....	111
<b>V.3 Résultats.....</b>	<b>118</b>
V.3.1 Vérification de l'évolution en $\langle \cos^2 \theta \rangle$ avec l'intensité.....	119
V.3.1.1 Polarisation parallèles : limites dues à l'ionisation .....	119
V.3.1.2 Polarisation perpendiculaires .....	120
V.3.1.3 Comparaison des configurations.....	122
V.3.2 Sensibilité de la méthode .....	125
V.3.3 Application aux basses températures .....	126
<b>V.4 Conclusion .....</b>	<b>128</b>
<b><u>CHAPITRE VI CONCLUSION.....</u></b>	<b><u>131</u></b>
<b>Récapitulatif des méthodes .....</b>	<b>135</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>137</b>

---

# *Chapitre I - Introduction*

---

L'étude de la structure des molécules et de leur dynamique est un vaste sujet qui peut être abordée de nombreuses façons différentes. Par exemple, la spectroscopie est un outil tout à fait adapté pour analyser ces structures ainsi que les interactions des molécules avec leur environnement. De nombreuses déclinaisons sont possibles (trop nombreuses pour être citées ici) [1] mais le principe général reste le même : on éclaire la molécule puis on regarde comment elle réagit en analysant la lumière qu'elle absorbe, diffuse ou réémet. L'apparition des lasers a ainsi permis d'améliorer la qualité des mesures, grâce à une résolution spectrale accrue, et de développer de nouvelles techniques permettant d'accéder à des informations jusque là hors d'atteintes, grâce, entre autres, à une sensibilité de détection plus importante. Parmi les évolutions récentes, on peut citer l'arrivée des lasers ultrabrefs qui a permis d'imaginer une approche différente en ce qui concerne l'étude de la dynamique des molécules et plus généralement tous les phénomènes dont l'évolution s'effectue sur des temps extrêmement courts. La durée des impulsions lumineuses fournies par ces lasers (par exemple  $50 \text{ fs} = 5 \times 10^{-14} \text{ s}$ ) présente l'avantage d'être inférieure au temps caractéristique de ces phénomènes dont fait partie, par exemple, la rotation de petites molécules dont le temps de rotation typique est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. Il devient alors possible de capturer un instant précis du mouvement qu'on étudie comme le ferait la photographie d'un coureur. Répétées et mises bout à bout, ces « photos » constituent le film du mouvement des molécules de la même manière qu'une chronophotographie représente la course d'un homme (ci dessous).



*Chronophotographie  
d'un coureur par  
Etienne-Jules Marey*

Au delà de cette capacité à observer les phénomènes ultrarapides, les impulsions femtosecondes s'avèrent également très efficaces pour initier le mouvement qu'on souhaite étudier. On s'aperçoit qu'un nouveau comportement apparaît lorsque l'excitation est non

adiabatique (ou soudaine) puisque l'évolution du système peut perdurer longtemps après l'extinction de l'impulsion. Le double emploi des impulsions femtosecondes (création et mesure des phénomènes rapides) nous conduit naturellement aux expériences de type « pompe-sonde ». Les premières expériences exploitant ces processus dans le domaine femtoseconde ont été effectuées par Ahmed Zewail dans le domaine de la femtochimie [2] et ont ouvert la voie à de nouvelles connaissances dans le domaine microscopique. Le type d'information recueilli afin d'établir les caractéristiques du milieu à chaque instant peut bien sûr varier de façon très importante d'une expérience à l'autre. Ainsi l'alignement d'un ensemble important de molécules linéaires peut se traduire, et donc être analysé, de différentes façons.

Ce travail de thèse est consacré à la dynamique de rotation de molécules linéaires lorsqu'il est initié par une impulsion laser de courte durée. Les molécules linéaires soumises à ce type d'irradiation reproduisent à intervalles réguliers un alignement macroscopique tout à fait conséquent. Cet alignement s'effectue en l'absence de tout champ électromagnétique ce qui permet d'envisager des perspectives intéressantes dans de nombreux domaines tels que les nanosciences ou l'optique moléculaire. Déjà, certaines applications en optique non linéaire semblent se profiler comme la génération de hautes harmoniques où la nécessité de connaître et de maîtriser la localisation angulaire des molécules devient fondamentale.

Ce manuscrit de thèse se divise en quatre chapitres. Le chapitre II présente une description du mouvement de rotation des molécules ainsi que les différentes possibilités existantes pour initier des cohérences rotationelles, et par suite, l'alignement moléculaire, à l'aide d'une impulsion laser. L'observable communément utilisée pour décrire l'alignement de molécules linéaires symétriques telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{I}_2$  ... y est ensuite introduite. Enfin, certaines techniques permettant de mesurer cet alignement et qui reposent sur l'ionisation des molécules et la spectroscopie par imagerie sont présentées avant de proposer les alternatives à ces moyens de mesure. Ces alternatives sont des techniques dites « tout optique » et sont étudiées dans les chapitres suivants.

Le chapitre III est consacré à la mesure de l'alignement moléculaire par l'intermédiaire de la dépolarisation d'une impulsion sonde. On montre que cette dépolarisation est liée à l'anisotropie du milieu, autrement dit à l'alignement macroscopique des molécules, qui se traduit par une biréfringence mesurable. L'évolution de l'alignement est étudiée dans  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$  en fonction de plusieurs paramètres tels que l'intensité lumineuse et la température. Les expériences sont comparées à des simulations numériques afin de

quantifier l'alignement. La possibilité de calibrer ces mesures à l'aide d'un gaz atomique (argon) est ensuite proposée avant d'être validée par l'expérience.

D'autres phénomènes que la dépolarisation de la sonde peuvent aboutir à la détermination de l'alignement moléculaire. C'est le cas de l'effet de *défocalisation* de la sonde qui est présentée dans le chapitre IV. La variation spatiale de l'indice de réfraction, liée à l'alignement moléculaire, est décrite puis l'effet de cette variation sur la propagation d'un faisceau sonde est analysé. Nous proposons ensuite une méthode simple et efficace pour mesurer cette défocalisation et déterminer l'alignement des molécules.

Dans le chapitre V, l'alignement est créé à l'intersection de deux impulsions intenses. Cette particularité aboutit à un alignement qui est modulé dans l'espace en intensité ou en direction selon la configuration de polarisation des deux impulsions. Les deux possibilités sont d'abord analysées puis exploitées expérimentalement dans  $\text{CO}_2$  par la diffraction d'une impulsion sonde sur ces réseaux d'alignement.



---

# *Chapitre II - Alignement des molécules par laser*

---

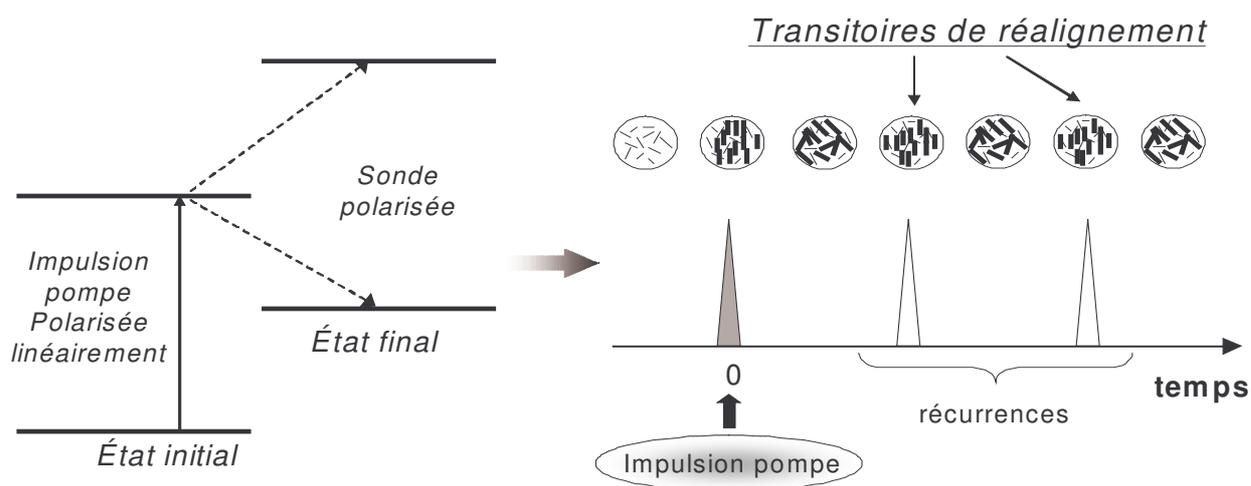
Mots clés :

- ✓ Mouvement rotationnel
- ✓ Molécules linéaires
- ✓ Harmoniques sphériques
- ✓ Transitions Raman
- ✓ Adiabatique, soudain,
- ✓ Femtosecondes
- ✓ Dissociation, imagerie
- ✓ Techniques optiques

## II.1 Introduction

### II.1.1 Etat de l'art

Un réel engouement pour l'alignement des molécules par des impulsions laser est apparu au début des années 90. Pourtant, on peut citer quelques expériences antérieures faisant intervenir des molécules alignées, telles que les expériences de biréfringence transitoire effectuées dans  $\text{CS}_2$  par Heritage et al [3]. Bien que l'interprétation explicite en terme d'alignement de molécules n'ait pas été donnée, un premier modèle mettant en avant une superposition cohérente d'états rotationnels y est proposé. Ce point de vue se focalise sur l'étude de la dynamique rotationnelle des molécules plutôt que sur le mécanisme d'alignement proprement dit. En 1992, Peter Felker reprend et généralise ce modèle basé sur la spectroscopie de cohérence rotationnelle qui rend compte des transitions entre niveaux d'énergie à l'intérieur d'un même état vibrationnel [4]. Celui-ci est établi à partir d'une théorie des perturbations [5-7] et n'est donc valable que dans le cas de champs électromagnétiques d'amplitude modérée. La possibilité de réaligner périodiquement les molécules y est évoqué (Figure 1) ainsi que différentes méthodes de spectroscopie permettant de sonder les cohérences rotationnelles.



**Figure 1 :** Principe de la spectroscopie de cohérence rotationnelle. Une pompe vient créer une superposition cohérente d'états rotationnels puis une sonde décalée temporellement projette ce paquet d'ondes sur un état final (identique ou non à l'état initial selon le type de mesure effectué). Chaque transitoire peut être associée au réalignment des molécules. (Figure reprise de P.M.Felker, JCP 96, 7844 (1992))

Dans la même période, en 1991, une autre étude propose d'orienter des molécules à l'aide d'un champ électrique intense. Friedrich et Herschbach montrent, dans leurs travaux, la capacité d'un tel champ à « piéger » des molécules linéaires dans des états pendulaires [8] (états dans le puits de potentiel dépendant de l'angle entre la molécules et la direction de polarisation du champ). Cette interprétation permet d'expliquer comment une impulsion incidente polarisée linéairement crée un couple qui force les molécules à s'aligner dans la direction de la polarisation [9, 10].

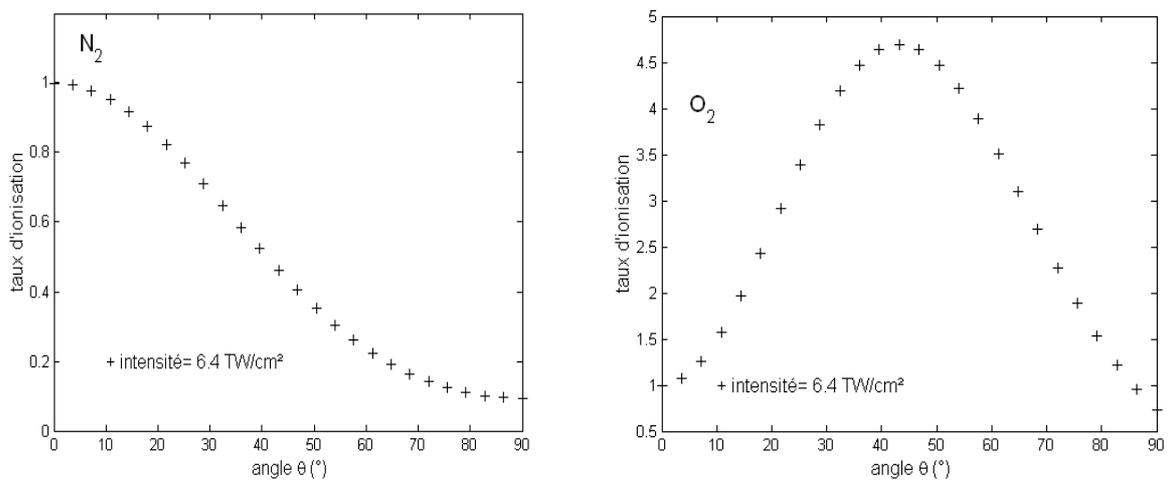
Ces deux points de vue ont permis d'établir qu'il était possible d'aligner les molécules linéaires suivant la direction de polarisation du champ électrique et, dans certaines conditions, de renouveler cet alignement après l'extinction de l'impulsion d'excitation. Ils permettent également d'inclure les différents paramètres (résonance, durée d'impulsion) qui influent sur l'alignement (ou l'orientation) des molécules. Les différents processus possibles ont été largement étudiés [10-22] depuis une décennie par différentes approches dont certaines sont présentées plus en détail dans la suite de ce chapitre. Reprenant ces travaux, de nombreuses études théoriques ont, par la suite, proposé des méthodes d'optimisation et de contrôle de l'alignement [23-27] en jouant sur la forme de l'impulsion, par exemple à l'aide d'un algorithme génétique. D'autres encore montrent qu'en utilisant un autre champ (statique ou électrique), il est possible de contrôler *l'orientation* des molécules dès lors qu'elles sont polaires [28-33]. Dans la plupart des cas, l'étude se limite aux molécules linéaires mais certaines montrent la possibilité d'aligner des molécules planes à l'aide d'une polarisation elliptique [34-38].

Les expériences permettant de valider toutes ces analyses théoriques ont été effectuées presque simultanément. La plupart utilisent une première impulsion pour aligner les molécules puis une suivante pour analyser l'alignement induit. C'est dans l'action de cette seconde impulsion que les expériences diffèrent généralement. La technique la plus utilisée consiste à ioniser puis dissocier les molécules et observer la distribution angulaire des fragments [39-45]. Cependant, certaines utilisent d'autres moyens variés pour remonter à l'alignement des molécules tels que la diffraction d'un faisceau d'électrons sur les molécules alignées [46-48] ou plus couramment des techniques dérivées de la spectroscopie de cohérence rotationnelle [49, 50]. Nous reviendrons sur la capacité et l'intérêt de ces dernières techniques à mesurer l'alignement des molécules à la fin de ce chapitre.

Toutes ces expériences ont principalement permis de vérifier l'efficacité de l'alignement induit par laser [39] et de valider certaines propositions citées précédemment pour améliorer ou contrôler cet alignement [51-54].

## II.1.2 Motivations de l'étude

Le contrôle des degrés de liberté des molécules tels que la translation ou la rotation est un sujet motivant qui a vu l'apparition de nombreuses techniques [55, 56, 57]. Ainsi, le développement d'une nouvelle génération de lasers, permettant d'atteindre des intensités très importantes ou/et délivrant des impulsions ultra brèves, a fait apparaître de nouvelles méthodes très efficaces pour contrôler ces mouvements en particulier la rotation des molécules. En effet, la rotation et, par la suite, l'alignement des molécules présente un intérêt particulier puisque la plupart des processus physiques qui mettent en jeu l'interaction entre la lumière et une molécule sont influencés par l'orientation de cette molécule par rapport à la direction de polarisation du champ. C'est, par exemple, le cas de l'ionisation des molécules par laser. Dans ces conditions, contrôler l'alignement des molécules peut servir à contrôler leur taux d'ionisation [58, 59] comme on le voit sur la Figure 2. On peut donc s'attendre à ce que de nombreuses expériences mettant en jeu l'ionisation des molécules soient affectées par leur alignement.

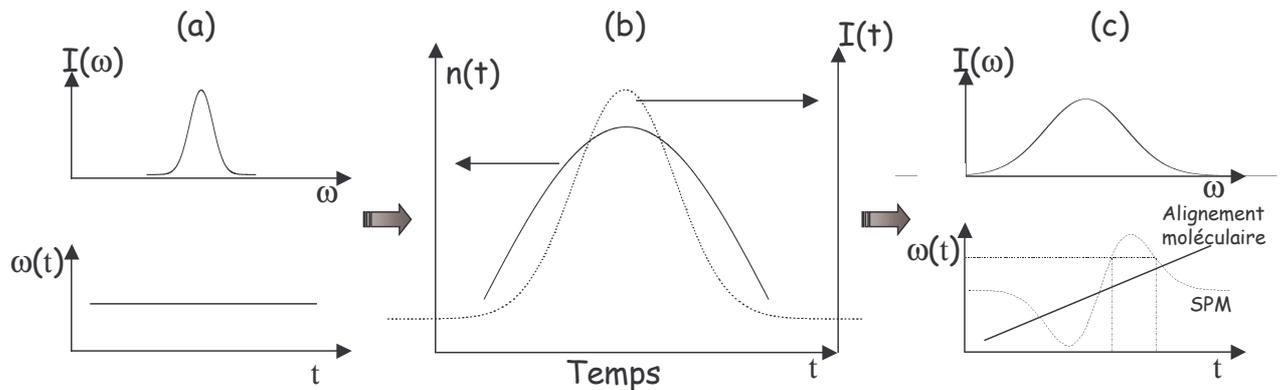


**Figure 2:** Taux d'ionisation pour  $N_2$  (à gauche) et  $O_2$  (à droite) en fonction de l'angle  $\theta$  entre la direction du champ laser et l'axe de la molécule calculé par le modèle ADK [58, 60].

Très rapidement, les regards se sont tournés vers la génération des hautes harmoniques (HHG). Il existe en effet un rapport étroit entre l'ionisation d'une molécule et la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Les premières études ont montré qu'une transition perpendiculaire (autrement dit une polarisation perpendiculaire à l'axe internucléaire) dans  $H_2^+$  favorisait cette génération de nouvelles fréquences [61]. Un ensemble de molécules alignées perpendiculairement à la direction du champ électrique permettrait donc d'améliorer le taux de conversion vers des fréquences UV. Cette propriété a été vérifiée théoriquement et expérimentalement pour différentes molécules linéaires telles que  $CS_2$ ,  $O_2$ ,

$H_2$  [62-65]. Dans certaines conditions, cela peut déboucher sur la génération d'impulsions attosecondes ( $10^{-18}$ sec). Enfin, on peut évoquer la dissociation des molécules qui peut être influencée par leur alignement de la même manière que l'ionisation ou l'absorption. Nous y reviendrons rapidement dans le paragraphe §II.4.

Dans un tout autre esprit, un ensemble de molécules alignées engendre un indice de réfraction différent de celui que présente une distribution isotrope. Or, généralement, les molécules ne restent alignées que très brièvement avant de retourner à une distribution aléatoire qui correspond à un milieu isotrope. Cette brusque modification de la symétrie du milieu induit une variation d'indice très rapide. Certaines études ont montré qu'on pouvait modifier la phase temporelle et le spectre d'une impulsion ultracourte en la synchronisant correctement avec une variation d'indice produite par l'alignement des molécules [66-68].



**Figure 3:** (a) Intensité spectrale et fréquence instantanée de l'impulsion avant le passage dans le « modulateur moléculaire ». (b) modulation quadratique de l'indice de réfraction dans le temps générée par l'alignement des molécules (ligne continue) et superposition de l'impulsion (pointillés). (c) Le spectre de l'impulsion après la modulation est élargi et présente une dérive de fréquence linéaire. A titre de comparaison, la forme typique de la fréquence instantanée engendrée par automodulation de phase (SPM) est superposée en pointillés.

La figure 3 montre l'effet d'une modulation quadratique de l'indice de réfraction sur une impulsion initialement transformée limite. Cette modulation entraîne la création de nouvelles fréquences de manière analogue à l'automodulation de phase (SPM) induite par une impulsion dans un milieu non linéaire à ceci près que la dérive de fréquence engendrée est, dans le cas présent, linéaire (consécutif à une phase spectrale quadratique) contrairement à une phase spectrale gaussienne produite par SPM [69]. La modulation induite par l'alignement moléculaire présente de nombreux avantages. (i) Contrairement à la SPM, cette modulation est indépendante de l'intensité de l'impulsion. (ii) Selon le type d'alignement, il est possible de choisir le signe de la courbure de la modulation d'indice. (iii) Une courbure négative (opposée à celle présentée dans la figure 3) conduit à une

impulsion avec une dérive de fréquence négative. Ce type de dérive de fréquence peut être compensé avec une simple lame de verre ce qui évite de recourir à un compresseur à prisme plus encombrant et délicat d'utilisation. (iv) Le spectre créé est de très bonne qualité puisque chaque fréquence n'est créée qu'à un instant unique au contraire de la SPM où chaque fréquence peut être créée à deux instants distincts ce qui a pour effet d'engendrer des cannelures dans le spectre élargi et de limiter l'efficacité de compression de l'impulsion. (v) L'élargissement du spectre très important et sa qualité permettent de compresser efficacement l'impulsion et d'atteindre des durées très inférieures à la durée initiale.

Ces deux exemples démontrent la diversité des possibilités qu'offre l'alignement des molécules. D'autres exemples d'applications très excitantes pourraient être cités même si certains ne sont encore qu'à l'état d'ébauche. On peut cependant mentionner, en plus du domaine de l'optique non linéaire (pour la génération de hautes harmoniques), le contrôle de processus chimiques ou encore l'informatique quantique [70] et l'optique moléculaire [71]. Dans tous les cas, l'alignement des molécules est à la base du processus proposé et on voit l'intérêt de mesurer précisément et contrôler cet alignement.

## ***II.2 Comportement de l'alignement en fonction des paramètres laser***

L'alignement des molécules induit par un champ laser est décrit par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. L'interaction entre le champ électrique et le moment dipolaire des molécules induit des transitions entre plusieurs niveaux rotationnels et modifie la population du système. Les solutions de l'équation de Schrödinger nous fournissent des informations sur l'évolution de ces populations au cours du temps. Dans ce contexte, plusieurs comportements peuvent se manifester en fonction de la géométrie de la molécule étudiée et du type d'impulsion utilisé. Il faut préciser qu'il est possible d'aligner des molécules planes voire à 3 dimensions tant que celles-ci ne sont pas de symétrie sphérique [34]. Cependant, on se limitera au cas des molécules linéaires qui a été étudié de manière plus approfondie.

### **II.2.1 Rappels sur le mouvement rotationnel des molécules**

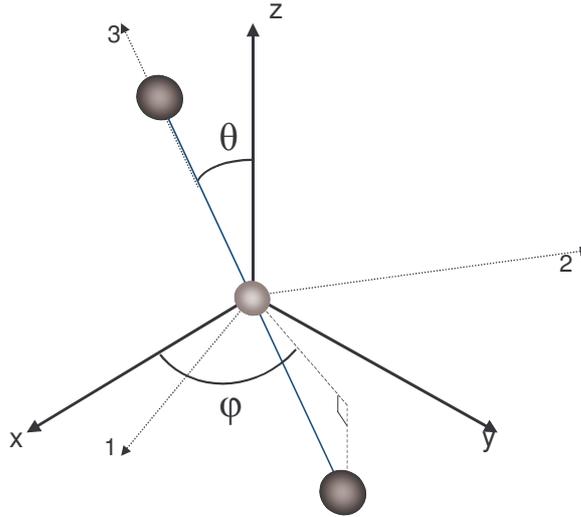
Pour un système isolé, le mouvement rotationnel des molécules peut être décrit par le Hamiltonien suivant

$$H_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I} \quad (\text{II-1})$$

où  $L$  représente le moment angulaire total de la molécule et  $I$  son moment d'inertie dont l'expression dépend de la symétrie et de la masse de la molécule. Dans le cas d'une molécule linéaire, le Hamiltonien s'écrit en première approximation

$$H_{rot} = BJ^2 - DJ^4 \quad (\text{II-2})$$

avec  $D$  la distorsion centrifuge et  $B$  la constante rotationnelle dépendant de l'état vibronique peuplé.  $J$  est l'opérateur moment angulaire. Les fonctions propres de l'opérateur  $J^2$  sont définies par les harmoniques sphériques  $Y_{J,M}(\theta, \varphi)$ , où  $\theta$  et  $\varphi$  sont les angles qui définissent la position de la molécule dans le repère du laboratoire (repère sphérique) comme on le voit sur la figure 4.  $J$  représente les valeurs du moment angulaire et  $M$  sa projection sur l'axe de quantification choisi, généralement l'axe vertical  $z$  dans le repère du laboratoire ( $-J < M < J$ ). Les valeurs de  $J$  et  $M$  suffisent à décrire les états rotationnels. Dans la suite, ils seront donc notés  $|v; J, M\rangle$  où  $v$  décrira un éventuel état vibrationnel excité.



**Figure 4 :** Angles  $\theta$  et  $\varphi$  définissant la position d'une molécule linéaire dans le repère du laboratoire. On note « xyz » le repère du laboratoire et « 123 » le repère lié à la molécules avec 3 l'axe orienté le long de la molécule

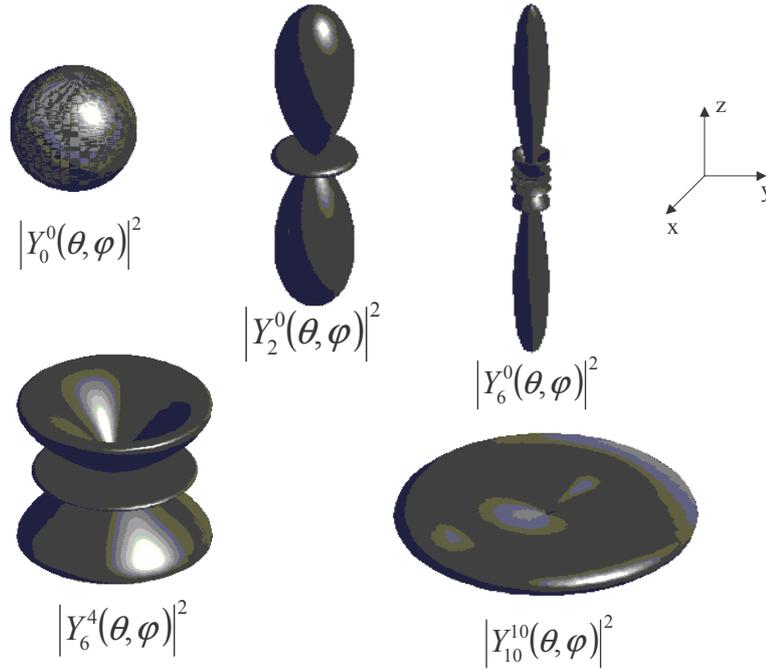
Une harmonique sphérique est de la forme

$$Y_{J,M}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-M)!}{(J+M)!}} P_J^M(\cos \theta) e^{iM\varphi} \quad (\text{II-3})$$

avec  $P_J^M(\cos \theta)$  : polynôme de Legendre qui s'écrit

$$P_J^M(\cos \theta) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J}{d\theta^J} (\cos^2 \theta - 1)^J. \quad (\text{II-4})$$

La norme au carré d'une harmonique sphérique représente la distribution angulaire d'une molécule dans un état  $|J, M\rangle$ . Un système à l'équilibre thermique, c'est-à-dire où la distribution des populations sur les états  $M$  pour un état  $J$  donné est uniforme, correspond à une distribution angulaire isotrope. A l'inverse, plus la valeur de  $J$  est grande pour  $M$  petit, plus la molécule est localisée autour de l'axe de quantification choisi  $z$  comme on peut le voir sur la Figure 5. On peut également préciser que lorsque  $J=M\neq 0$  alors l'axe de la molécule est localisé au voisinage d'un plan perpendiculaire à l'axe  $z$ .



**Figure 5: Quelques exemples de norme au carré d'harmoniques sphériques représentées dans le repère choisi dans la Figure 4. On peut interpréter ceci comme la distribution angulaire de l'axe des molécules en fonction des angles sphérique  $\theta$  et  $\varphi$ .**

Regardons maintenant le système décrit précédemment lorsqu'il est soumis à un champ électrique polarisé linéairement de la forme  $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{e}_p \varepsilon_0(t) \cos \omega t$ , avec  $\vec{e}_p$  la direction de polarisation,  $\varepsilon_0(t)$  l'amplitude du champ et  $\omega$  sa fréquence centrale. La dépendance spatiale de l'amplitude du champ sera prise en compte plus tard dans le cadre des techniques de mesure (§II.5). Le Hamiltonien d'interaction s'écrit de la façon suivante.

$$H = H_{rot} - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (\text{II-5})$$

$\vec{\mu}$  étant le moment dipolaire total de la molécule. En présence d'un champ électrique, celui-ci peut être décomposé en un moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}_{0T}$ <sup>1</sup> et un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_\alpha = \overline{\alpha} \vec{\mathcal{E}}(t)$  avec  $\overline{\alpha}$  le tenseur de polarisabilité. Pour définir simplement ces tenseurs, il est judicieux de choisir un repère lié à la molécule de telle sorte que l'axe 3 soit selon l'axe de la molécule comme on le voit dans la Figure 4. Ainsi le moment dipolaire permanent n'aura qu'une seule composante selon l'axe 3 (pour une molécule diatomique) tandis que la polarisabilité  $\alpha$  sera diagonale dans ce repère.

$$\vec{\mu}_{0T} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu_{0T} \end{bmatrix} \quad \overline{\alpha}_M = \begin{bmatrix} \alpha_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\parallel \end{bmatrix} \quad (\text{II-6})$$

Par raison de symétrie, les éléments selon les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe de la molécule, sont identiques.  $(\alpha_\parallel - \alpha_\perp)$  caractérise l'anisotropie de polarisation de la molécule. Les contributions des tenseurs d'hyperpolarisabilité d'ordre supérieur étant négligeable dans le régime d'intensité qui est généralement employé ( $< 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>), ils ne sont pas inclus dans le moment dipolaire total. On peut alors écrire le Hamiltonien en séparant les deux termes principaux du moment dipolaire.

$$H = H_{rot} + V_\mu + V_\alpha \quad (\text{II-7})$$

$V_\mu$  et  $V_\alpha$  sont respectivement les interactions avec les moments dipolaires permanents et induits. En exprimant le moment dipolaire permanent et la polarisabilité dans le repère du laboratoire et en prenant un champ laser polarisé selon l'axe z, l'angle  $\theta$  défini plus tôt devient l'angle entre l'axe de la molécule et la direction de polarisation du champ. Les termes d'interactions s'écrivent alors

$$V_\mu = -\mu_0 \mathcal{E}(t) \cos \theta \quad (\text{II-8-a})$$

$$V_\alpha = -\frac{1}{2} \mathcal{E}^2(t) (\alpha_\parallel \cos^2 \theta - \alpha_\perp \sin^2 \theta) \quad (\text{II-8-b})$$

On remarque que, dans tous les cas, seul l'angle polaire  $\theta$  intervient pour définir l'amplitude de l'interaction avec les dipôles. L'angle  $\varphi$  n'apparaissant jamais dans le Hamiltonien, la distribution spatiale selon cet angle reste toujours isotrope. Pour cette

<sup>1</sup> En cas de résonance avec un niveau vibrationnel (ou électronique) ce terme pourra lui-même être décomposé en plusieurs termes  $\mu_{0T} = \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial q} dq$  où le second terme induit par la déformation de la molécule en fonction du mode de vibration. Lorsqu'ils sont présents, ces deux termes sont généralement plus importants que le moment dipolaire induit en fonction de l'intensité du champ électrique.

raison, on parle d'alignement à une dimension car un seul des deux angles définissant la position de la molécule pourra être contrôlé. La solution de l'équation de Schrödinger associée à cet Hamiltonien (II-7) est obtenue en développant la fonction d'onde  $\Psi(\theta, \varphi, t)$  sur la base des vecteurs propres du Hamiltonien non perturbé  $H_{\text{rot}}$ .

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\theta, \varphi, t) = H \Psi(\theta, \varphi, t) \quad (\text{II-9})$$

$$\text{où} \quad \Psi(\theta, \varphi, t) = \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} \sum_{M=-J}^J c_{J,M}(t) Y_{J,M}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-10})$$

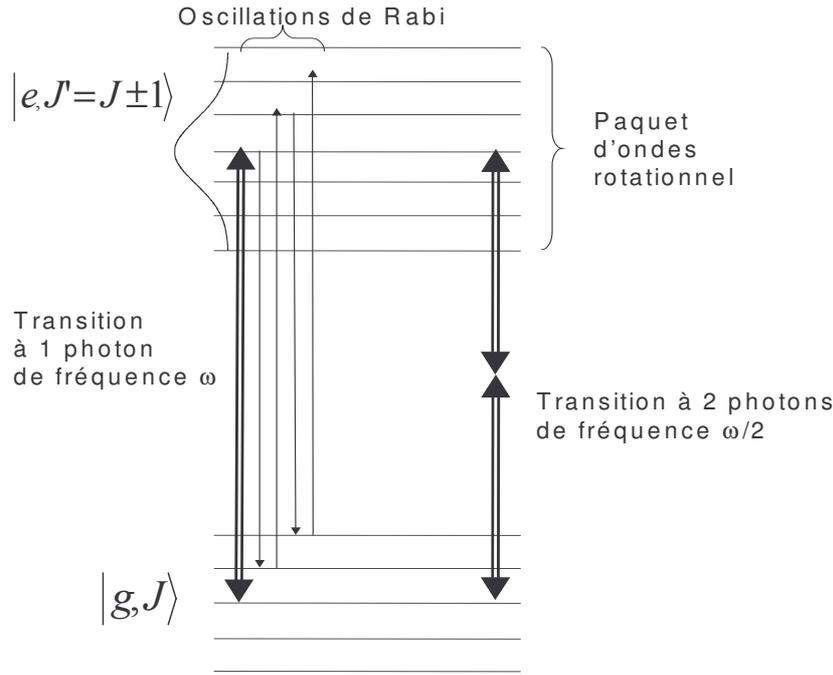
On construit une superposition cohérente d'états rotationnels appelée également paquet d'ondes rotationnel. C'est le principe de base de l'alignement des molécules par laser. En effet, les règles de sélection, lorsqu'on utilise un champ électrique polarisé linéairement, imposent que la valeur de  $M$  soit conservée ( $\Delta M=0$ ) alors que  $J$  peut augmenter de façon importante. On est alors en présence d'un système hors de l'équilibre thermique où les valeurs de  $J$  sont en moyenne très supérieures aux valeurs de  $M$ . Si on regarde la norme au carré d'un état présentant cette caractéristique ( $J$  grand et  $M$  petit), on obtient une probabilité très importante de trouver l'axe de la molécule autour de l'axe de polarisation du champ. On aboutit ainsi à l'alignement des molécules selon un axe choisi.

Les particularités ainsi que le calcul de l'évolution de ce paquet d'ondes peuvent varier en fonction des caractéristiques du laser utilisé. Ces principaux paramètres et leurs conséquences font l'objet du paragraphe suivant.

## II.2.2 Cas résonnant et non résonnant. Orientation et alignement

Si on utilise un champ laser dont la fréquence  $\omega$  est proche d'une résonance avec un état électronique ou vibrationnel, alors généralement, les transitions vers ces états excités sont les plus probables à faible intensité et le Hamiltonien est dominé par le premier terme de couplage (éq II-8-a). On reste dans l'hypothèse d'une impulsion polarisée linéairement qui implique  $\Delta M=0$ . En ce qui concerne les transitions entre les niveaux rotationnels, les règles de sélection autorisent  $\Delta J=0, \pm 1$  [16]. Dans la limite des champs faibles, on se retrouve avec un paquet d'ondes d'une largeur très faible qui correspond à un alignement modéré. Si on augmente l'intensité jusqu'à des valeurs non perturbatives, le système présente des oscillations de Rabi entre les deux états résonnants ce qui implique de nombreuses transitions successives (Figure 6). A chaque nouvelle transition entre les états, le moment angulaire est modifié d'une unité. Après un certain nombre de cycles, le paquet

d'ondes rotationnel est fortement élargi ce qui aboutit à un alignement relativement important. L'efficacité de l'alignement dépend essentiellement du décalage en fréquence par rapport à la résonance et de la durée de l'impulsion. Ces deux paramètres imposent certaines limites dans la valeur du moment angulaire. En effet, l'écart entre les niveaux rotationnels vaut  $2B(J+1)^2$ . Pour des valeurs de  $J$  très élevées, cet écart est très important et le couplage créé par l'impulsion, d'une largeur spectrale limitée, devient insuffisant pour entraîner des nouvelles transitions vers les niveaux supérieurs.



**Figure 6 : Transitions résonnantes avec un état électronique ou vibrationnel. Les règles de sélection permettent des transitions élémentaires  $\Delta J=0, \pm 1$ . Les oscillations de Rabi peuvent induire des déplacements de population importants (par une succession de transitions) ce qui aboutit à une superposition cohérente suffisamment large pour atteindre un alignement significatif.**

Cette limite due au couplage des niveaux rotationnels permet de déterminer  $J_{\max}$  [10, 16, 22].

$$J_{DL} \approx \sqrt{\frac{\mu \varepsilon_0}{2B}} \quad (\text{II-11})$$

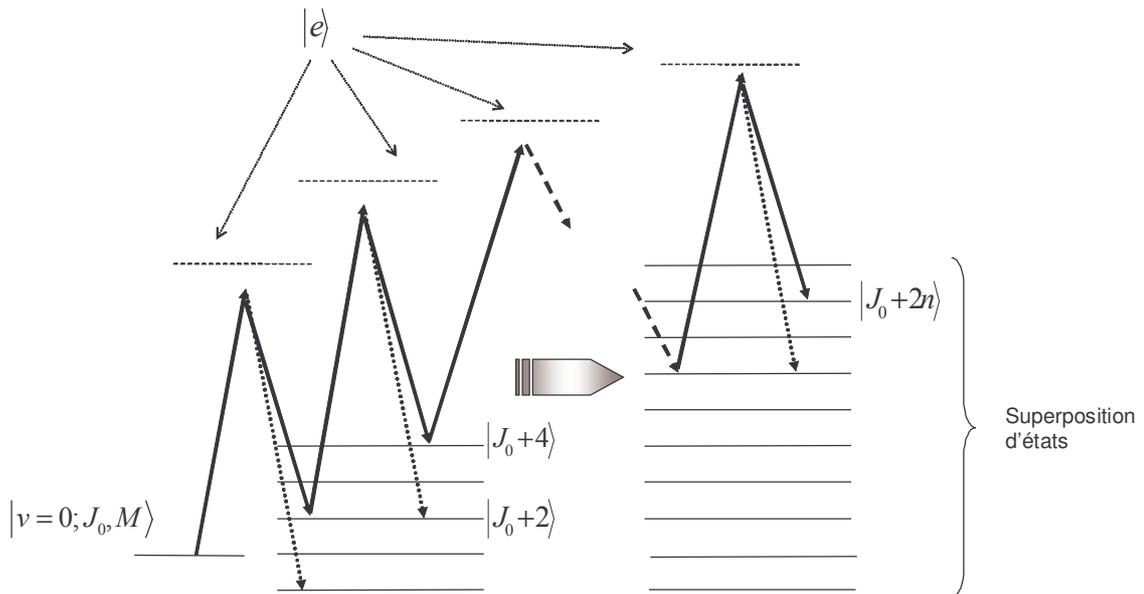
où  $\varepsilon_0$  est l'amplitude du champ,  $B$  la constante rotationnelle du niveau excité et  $\mu$  l'élément matriciel du moment dipolaire (cf éq II-6). Lors de l'interaction avec une impulsion longue devant la période d'oscillation de Rabi, le processus de pompage rotationnel peut se scinder en deux étapes consécutives: tout d'abord, la valeur de  $J$  augmente de manière séquentielle

<sup>2</sup> On néglige ici l'anharmonicité vibrationnelle et la distortion centrifuge qui induisent de petits écarts supplémentaires entre les niveaux rotationnels

puis il y a stabilisation du moment angulaire autour d'une valeur limite  $J_{DL}$ . Cette première limite provenant du décalage en fréquence à la résonance peut être atteinte uniquement dans le cas d'impulsions très longues. En pratique, elle est rarement atteinte puisqu'il est nécessaire que la période de Rabi, dépendant du couplage avec le champ, soit très courte devant la durée de l'impulsion. En réalité, c'est souvent une autre limite qui bloque le pompage rotationnel. Elle provient de la durée de l'impulsion  $\tau_p$  qui fixe le nombre de cycles que peut accumuler le système. Ainsi la limite imposée devient

$$J_{TL} \approx \frac{\mu \epsilon_0 \tau_p}{2} \quad (\text{II-12})$$

On peut préciser que l'utilisation d'une impulsion résonnante seule ne permet pas de briser la symétrie et de définir un sens aux molécules c'est-à-dire fixer une orientation [29]. Pour obtenir ce résultat, plusieurs méthodes ont été proposées. L'une d'elles consiste à utiliser une combinaison de deux fréquences, l'une à  $\omega$  pour les transitions résonnantes à un photon et l'autre à  $\omega/2$  (représentée à titre indicatif dans la Figure 6) pour faire intervenir la polarisabilité [28, 30].



**Figure 7 : Transitions Raman stimulées non résonnantes. Aux intensités non perturbatives, un effet de « cascade » apparaît ce qui entraîne la création d'un paquet d'onde très large et améliore l'alignement des molécules. Les états notés  $|e\rangle$  sont des états excités quelconques très éloignés de la résonance mais qui servent cependant de « relais » à la transition à 2 photons.**

Le principe d'alignement par une impulsion *non résonnante* est le même que précédemment. Le terme prépondérant de la perturbation devient la polarisabilité (éq. II-8-

b) et le couplage entre les états est assuré par des transitions Raman stimulées qui imposent une modification du moment angulaire  $\Delta J=0, \pm 2, \pm 4 \dots$ . Le paquet d'ondes rotationnel est créé dans l'état vibrationnel de base qui est généralement le seul peuplé au départ. La nature non résonnante des transitions nécessite l'utilisation d'intensités plus importantes que dans le cas précédent pour atteindre la même efficacité de couplage. Or, du fait même du caractère non résonnant de la fréquence du laser, il est justement possible d'imposer des intensités beaucoup plus importantes au système puisqu'on limite les problèmes d'ionisation qui peuvent apparaître très rapidement dès qu'on atteint une résonance. Le processus de pompage rotationnel par une succession de transitions Raman non résonnantes est présenté dans la Figure 7. Cette succession de transitions n'est possible que dans un régime non perturbatif. Les transitions s'appuient sur des états « relais » excités très éloignés de la résonance. Le principal avantage du processus non résonnant sur le cas résonnant provient du fait qu'une même longueur d'onde convient à l'alignement de nombreuses molécules différentes puisqu'il n'y a aucun besoin d'ajuster la fréquence sur une résonance. Pour respecter certaines contraintes expérimentales qui favorisent le choix des transitions Raman, la plupart des études théoriques considèrent une interaction loin de la résonance et négligent le terme faisant apparaître le moment dipolaire permanent. C'est dans ce cadre que nous nous placerons dans la suite de ce manuscrit.

### II.2.3 Influence de la durée des impulsions sur l'alignement des molécules

On sait désormais qu'il est nécessaire d'atteindre un régime non-perturbatif pour pouvoir aligner efficacement les molécules. Ce régime ne peut être atteint que pour des intensités très élevées. Afin d'obtenir de telles intensités, il est nécessaire d'utiliser des lasers impulsionsnels. On peut encore une fois distinguer deux cas :

- Tout d'abord les impulsions sont relativement longues en comparaison du temps de rotation classique des molécules. On peut alors traiter le système pas à pas « en négligeant la forme temporelle des impulsions » et cela revient à étudier un système soumis à un champ électrique permanent. On dit que le transport de population est adiabatique
- Si l'impulsion est très courte, l'alignement des molécules n'a plus le temps de « suivre » l'évolution du champ. On se trouve dans le régime « soudain ».

Ces deux possibilités sont évoquées dans ce paragraphe. Afin de simplifier, on se limitera à des fréquences très éloignées de toute résonance ce qui implique un pompage rotationnel par transitions Raman et une variation du moment angulaire par pas de deux ( $|\Delta J|=0, 2$ ). Seul le terme  $V_\alpha$  faisant intervenir la polarisabilité apparaîtra donc dans le Hamiltonien.

### II.2.3.1 Impulsions longues

En pratique, on considère que le suivi adiabatique est satisfait si la durée de l'impulsion  $\tau_p$  est grande devant l'inverse de la fréquence de transition entre deux états rotationnels  $\tau_p \gg \hbar/\Delta E$ . Dans le cas d'un champ laser non résonnant, les transitions élémentaires au sein de l'état vibrationnel de base  $v=0$  entraînent  $\Delta E = E_{J+2} - E_J = 2B_0(2J+3)$ . Pour une transition entre  $J=0$  et  $J=2$ , le critère d'adiabaticité est  $\tau_p \gg \hbar/6B_0$ . Cette condition est généralement respectée pour des durées d'impulsions de l'ordre de la nanoseconde [72]. L'application numérique pour  $\text{CO}_2$  donne  $\tau_p \gg 14$  ps avec  $B_0=7,75 \cdot 10^{-24}$  J. L'adiabaticité est alors atteinte pour des durées supérieures à quelques centaines de picosecondes.

Réécrivons le Hamiltonien en tenant compte des caractéristiques suivantes.

(i) Du fait de la géométrie des molécules concernées et des fréquences utilisées, éloignées de toute résonance, il n'y a aucun moment dipolaire permanent ni induit par la vibration. Par conséquent, seule la perturbation faisant intervenir la polarisabilité (donc le dipôle induit) reste dans le Hamiltonien.

(ii) *Approximation des hautes fréquences*: consécutive au choix d'un laser non résonnant, elle consiste à dire que la fréquence du champ est très éloignée des fréquences de résonances du système et que les oscillations rapides ne seront pas « vues » par les molécules. On peut remplacer le champ  $\mathcal{E}^2(t) = \mathcal{E}_0^2(t) \cos^2 \omega t$  par sa moyenne sur une période  $\tau_p$  qui vaut  $\mathcal{E}_0^2(t)/2$  où  $\mathcal{E}_0(t)$  représente l'enveloppe du champ.

(iii) Enfin, dans le régime adiabatique, l'enveloppe du champ varie très lentement et on peut considérer que l'amplitude du champ est constante à chaque instant  $t$ :  $\mathcal{E}_0(t) \rightarrow \mathcal{E}_0 = \text{cste}$ .

Le Hamiltonien (II-6) devient alors

$$H = B_0 J^2 - D_0 J^4 - \frac{1}{4} \mathcal{E}_0^2 (\Delta \alpha \cos^2 \theta + \alpha_\perp) \quad (\text{II-13})$$

avec  $\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$  l'anisotropie de polarisabilité de la molécule. Les solutions de l'équation de Schrödinger liée à ce Hamiltonien pour un état initial  $|J_0, M_0\rangle$  sont une combinaison linéaire des états rotationnels  $|J, M_0\rangle$ .

$$\psi(\varepsilon_0) = \sum_J c_J(\varepsilon_0) |J, M_0\rangle \equiv |\tilde{J}, M; \varepsilon_0\rangle \quad (\text{II-14})$$

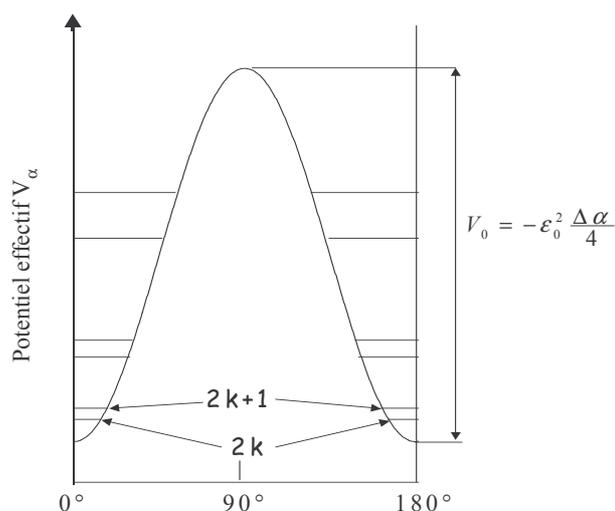
Ce nouvel état  $|\tilde{J}, M; \varepsilon_0\rangle$ , qu'on appelle état pendulaire, est lié aux états propres du rotateur rigide par le terme de couplage. Ce sont les états propres du Hamiltonien habillé par le champ.

### *Potentiel effectif créé par le laser et états pendulaires*

Le terme d'interaction de l'équation II-13 définit la fonction potentielle créée par le champ laser en fonction de l'angle  $\theta$ . Le potentiel effectif se présente comme un double puits représenté sur la Figure 8. Sachant que, pour une molécule linéaire, on a toujours  $\Delta\alpha > 0$  ( $\alpha_{//} > \alpha_{\perp}$ ), alors les deux minima du puits de potentiel sont centrés en  $0^\circ$  et  $180^\circ$ . Ils correspondent aux deux positions symétriques dans lesquelles, classiquement, la molécule est alignée dans la direction du champ laser. La molécule est d'autant plus alignée qu'elle se trouve dans un état propre localisé au fond du puits, c'est-à-dire d'énergie proche des minima.

La barrière de potentiel, située à  $90^\circ$ , qui sépare les deux puits est d'une hauteur  $V_0$ .

$$V_0 = -\varepsilon_0^2 \frac{\Delta\alpha}{4} \quad (\text{II-15})$$



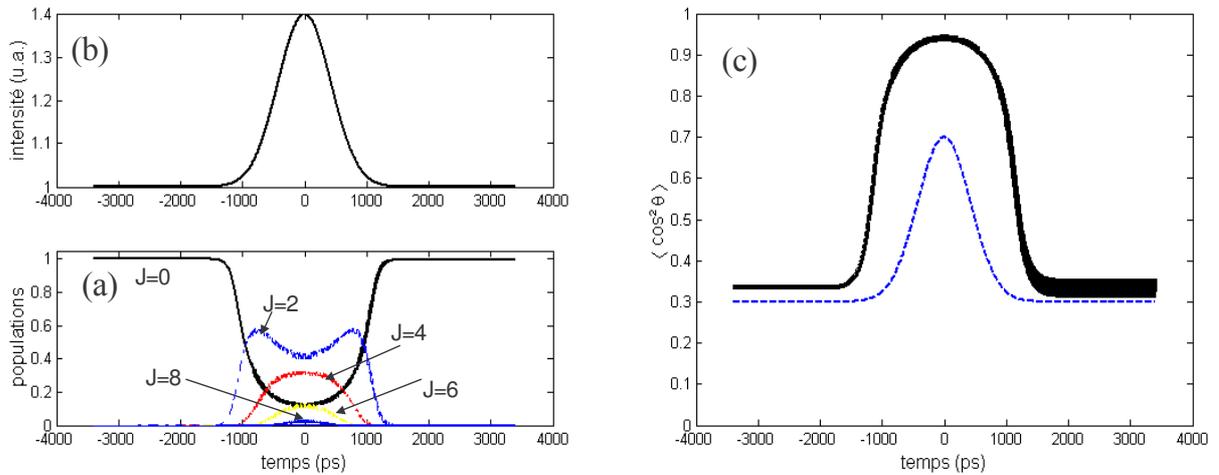
**Figure 8 :** *Energie potentielle effective en fonction de  $\theta$ . Les lignes horizontales représentent les positions des premiers niveaux d'énergie (états pendulaires).*

Le double puits de potentiel étant symétrique, la direction des molécules est indéterminée et l'état fondamental est défini par  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|D\rangle + |G\rangle)$  où  $|D\rangle$  est l'état centré autour de  $0^\circ$  qui correspond à une molécule orientée dans la même direction que le champ et  $|G\rangle$  l'état centrée autour de  $180^\circ$  pour une molécule dont la direction est opposée à celle du champ. En augmentant l'intensité du champ, le puit de potentiel sera de plus en plus profond et étroit. Ainsi les états propres du système seront plus localisés autour de  $0^\circ$  et  $180^\circ$ .

Les états propres du système habillé par le champ sont appelés états pendulaires. L'impulsion laser les connecte aux états propres du rotateur rigide par suivi adiabatique. Les positions approximatives des énergies de ces états pendulaires sont données dans la figure 8. Elles sont rangées par paires  $|\tilde{J} = 2k\rangle$  ( $\tilde{J}$  pair),  $|\tilde{J} = 2k + 1\rangle$  ( $\tilde{J}$  impair), quasi-dégénérées au fond du puit, suivant les énergies croissantes. Les états pendulaires de plus faible énergie étant les plus bas dans le puits, les molécules dans ces états sont les plus alignées. Le calcul de ces états pendulaires s'effectue dans la base des harmoniques sphériques. On obtient des combinaisons particulières d'harmoniques sphériques. Ainsi les états où  $\tilde{J}$  est pair (resp. impair) ne font intervenir que des harmoniques sphériques pour lesquelles  $J$  est pair (resp. impair). Par exemple, l'état pur  $J=0$  du rotateur rigide aboutit, en présence du champ, à l'état pendulaire  $|\tilde{J} = 0\rangle$  qui est une combinaison des états  $J=0, 2, 4, 6$  suivant l'intensité. Enfin, puisque l'évolution du système suit l'évolution de l'enveloppe du champ par passage adiabatique, l'alignement ne se produit que pendant la durée de l'impulsion et le système revient dans son état initial après l'extinction du champ électrique. Cette évolution est représentée sur la Figure 9 pour un état de départ unique  $|J_0 = 0, M_0 = 0\rangle$ .

On peut voir sur cette figure que la population est fortement décalée vers les  $J$  élevés à mesure que l'intensité augmente. La profondeur du puits varie en suivant l'intensité jusqu'à atteindre une profondeur maximale au maximum de l'impulsion. A cet instant, l'état pendulaire est le plus localisé possible comme on peut le traduire sur la Figure 9-(c) par la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  qui permet d'exprimer la localisation angulaire moyenne des molécules. Le système retourne ensuite progressivement dans son état initial. La superposition d'états créée dans cet exemple correspond toujours à l'état pendulaire  $|\tilde{J} = 0, M_0 = 0\rangle$  puisque c'est le seul qui peut être connecté par le champ à partir de  $J=0$ . L'alignement correspondant, caractérisé par la valeur moyenne de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , est montré sur le graphique de droite. Dans un milieu isotrope,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  comme on le voit avant et après l'impulsion. Le système est

alors à l'équilibre thermique.  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  correspond à un système où toutes les molécules sont parfaitement alignées alors que  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$  indique que les molécules sont dans un plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du champ électrique. Le choix de cette observable sera expliqué plus amplement dans le paragraphe §II.3. Il faut préciser que pour reproduire les conditions expérimentales, il est nécessaire d'effectuer le calcul pour tous les niveaux initialement peuplés suivant la distribution de Boltzmann. Ce moyennage thermique a pour conséquence de diminuer la valeur maximum de l'alignement puisque les états avec  $M \neq 0$  correspondent toujours à des harmoniques sphériques beaucoup moins localisées autour de l'axe de polarisation (voir Figure 5).



**Figure 9 :** (a)Création et évolution de l'état pendulaire  $|\tilde{J} = 0, M = 0\rangle$  à partir de l'état rotationnel  $|J = 0, M = 0\rangle$ . (b) Enveloppe de l'impulsion en unité arbitraire. La largeur totale à mi hauteur est de 1 ns. (c) Valeur de l'alignement du système correspondant à l'état pendulaire en fonction du temps. La ligne pointillée représente l'impulsion. Dans cet exemple,  $B=1 \text{ cm}^{-1}$  et  $I_{\text{crête}}=13 \text{ TW/cm}^2$ .

L'utilisation d'impulsions adiabatiques reste pourtant une méthode très efficace pour aligner les molécules. L'inconvénient réside principalement dans le fait que l'alignement ne se produit qu'en présence du champ électrique et les applications sur les molécules alignées peuvent en être fortement affectées. Pour s'affranchir de ce problème, les impulsions ultracourtes offrent une alternative qui permet de créer un alignement après l'extinction du champ électrique.

### II.2.3.2 Impulsions ultracourtes : alignement post impulsion

Ce cas est un peu différent à traiter que le cas d'un transfert adiabatique bien que le Hamiltonien soit fondamentalement le même. En effet, ici on considère des durées d'impulsions du même ordre de grandeur ou plus petites que la période de rotation classique

des molécules. Elles ne peuvent donc pas suivre en « temps réel » le champ électrique qu'on leur impose. La durée des impulsions devient alors un paramètre critique dans l'évolution de l'alignement des molécules et doit être prise en compte dans le Hamiltonien. Or il n'existe pas de solutions analytique de l'équation de Schrödinger dans ces circonstances. En revanche, en respectant certaines conditions, on peut calculer numériquement des solutions approchées qui permettent de décrire suffisamment précisément l'évolution du système. En revanche, le suivi adiabatique n'étant plus respecté, il n'est plus possible d'interpréter le résultat en terme d'états pendulaires.

Plaçons-nous d'abord dans le cas *idéal* où  $\tau_p=0$ , c'est-à-dire quand la perturbation est instantanée et d'amplitude infinie. On se retrouve avec une impulsion définie uniquement en  $t=t_0$  comme une distribution de Dirac de la forme  $V_\alpha(t)=A\delta(t-t_0)$ . On peut calculer les solutions du Hamiltonien de manière exact pour des temps très proches de  $t_0$  [73].

$$\begin{aligned}\psi(t = t_0^+) &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0^-}^{t_0^+} dt' V_\alpha(t')\right] \psi(t = t_0^-) \\ &= e^{-\frac{iA}{\hbar}} \psi(t = t_0^-)\end{aligned}\quad (\text{II-16})$$

Pour des impulsions ultra courtes et intenses, cela reste approximativement vrai (cf remarque suivante). Ainsi, lors du passage de l'impulsion, on peut réduire le Hamiltonien  $H(t=0)$  au terme de couplage  $V_\alpha$  seul ce qui simplifie le calcul en découplant totalement le Hamiltonien de rotation. Par la suite, pour calculer l'état du système à chaque instant  $t=t_f$ , il suffit d'écrire

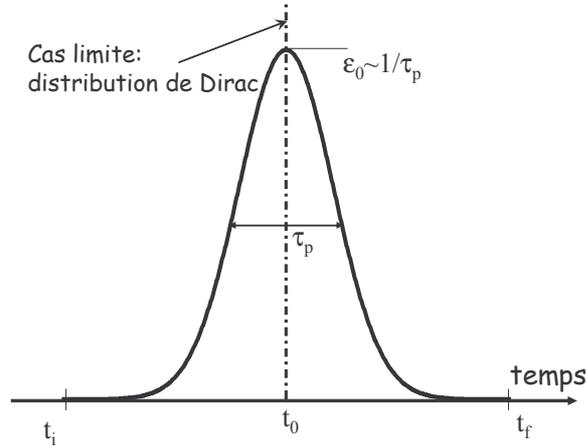
$$\psi(t_f) \cong e^{-iH_0(t_f-t_0)} e^{-i\int V_\alpha} e^{-iH_0(t_0-t_i)} \psi(t_i) \quad . \quad (\text{II-17})$$

Dans cette équation, on peut facilement distinguer trois propagateurs différents. Le premier à droite fait évoluer le système de  $t_i$  jusqu'à  $t_0$ , le second représente la perturbation soudaine définie à l'instant  $t_0$ , enfin le plus à gauche fait évoluer le système de  $t_0$  jusqu'au temps final  $t_f$ . Au-delà de ce temps, les populations sont fixées et on peut décrire l'état du système en écrivant les solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour  $t \geq t_f$ .

$$\psi_{J_0, M_0}(t) = \sum_J c_J(t_f) |J, M_0\rangle \exp\left[-\frac{iE_J t}{\hbar}\right]. \quad (\text{II-18})$$

L'exponentielle complexe avec  $E_J$  les valeurs propres du Hamiltonien non perturbé décrit l'évolution du système en l'absence de champ. Ici encore,  $\psi_{J_0, M_0}(t)$  est la solution pour un seul état initial  $|J_0, M_0\rangle$  comme pour le cas adiabatique (cf. éq. II-14).

*Remarque :* Formellement, l'équation II-16 n'est valable que si  $V(t)$  peut commuter entre des instants  $t$  et  $t+\Delta t$   $[V(t), V(t+\Delta t)]=0$ . Cette règle de commutation reste approximativement établie pour des durées d'impulsions plus réalistes tant que  $\tau_p \ll \hbar/B_0$  [74]. Cette condition est rapidement satisfaite puisque, pour des durées d'impulsions ultracourtes (typiquement quelques centaines de femtosecondes) et dans des molécules légères telles que  $\text{CO}_2$ , le rapport  $\tau_p B_0/\hbar$  est proche de 1/100.



**Figure 10 :** Définition de l'impulsion laser. Dans le cas impulsional idéal, la gaussienne peut se résumer à une distribution de Dirac de largeur nulle ( $\tau_p=0$ ) et d'amplitude infinie.

Dans le cadre de l'approximation des impulsions courtes (perturbation quasi-soudaine) définie plus haut, on peut obtenir une solution numérique approchée de l'équation de Schrödinger pour une condition initial  $|J_0, M_0\rangle$  à l'instant  $t_i$ . On considère que le champ électrique, lorsqu'il est défini temporellement par une gaussienne comme dans la figure 10, est éteint pour  $t \geq t_f = 4\tau_p$ . Comme précédemment, au-delà du temps  $t_f$ , les populations sont fixées et on peut écrire les solutions comme dans l'équation II-18. Pour obtenir la solution approchée, il faut réécrire le Hamiltonien en incluant la forme de l'impulsion présentée ci-dessus.

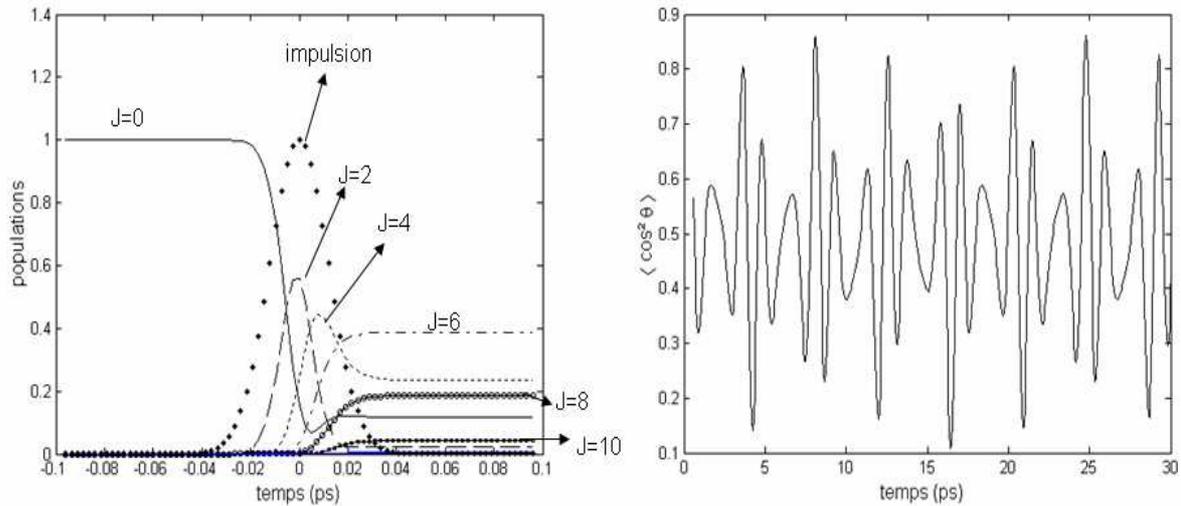
$$H(t) = H_0 - \frac{1}{4} \overbrace{\varepsilon_0^2(t)}^{V_\alpha} (\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_\perp) \quad (\text{II-19})$$

avec

$$\varepsilon_0(t) = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{(2\sqrt{\ln 2} t)^2}{\tau_p^2}\right) \quad (\text{II-20})$$

où  $\tau_p$  caractérise la durée de l'impulsion par sa largeur totale à mi hauteur (Figure 10). La solution approchée, et son évolution dans le temps, revet toujours la forme donnée dans l'équation II-18. Son caractère approché réside dans le calcul approximatif des coefficients  $c_j(t_p)$ .

La principale différence entre le régime adiabatique (impulsions longues) et le régime soudain peut se définir simplement comme ceci : pour ce dernier, *la superposition cohérente d'états rotationnels persiste après le passage de l'impulsion* (Figure 11 gauche) c'est-à-dire  $c_j(t > t_p) = c_j(t_p) \neq 0^3$ . Un réalignement transitoire des molécules peut donc se produire tant que la cohérence du système est conservée. Cependant, cette cohérence est lentement détruite par l'action des collisions entre les molécules, qui dépend principalement de la densité du gaz, ce qui amorti le réalignement des molécules jusqu'à le faire disparaître. En général, pour des pressions inférieures à une atmosphère (1 atm), le temps d'amortissement est bien plus grand que la période classique de rotation des molécules et on peut généralement négliger l'effet des collisions sur l'échelle de temps propre à la rotation des molécules légères telles que  $N_2$ .



**Figure 11:** (à gauche) Construction du paquet d'ondes rotationnel au passage d'une impulsion (150 fs, 13 TW/cm<sup>2</sup>) indiquée par les points. Seul l'état J=0 est peuplé au départ. A la fin de l'impulsion c'est l'état J=6 (M=0) qui est le plus peuplé. (à droite) Réalignements correspondant après le passage de l'impulsion à une température de 0K. Dans cet exemple on a pris  $B_0=1 \text{ cm}^{-1}$  et  $D_0=0 \text{ cm}^{-1}$ .

Si on fait propager le système en l'absence de champ (suivant l'équation II-18), cela donne lieu à des réalignements périodiques dont la période dépend de la constante rotationnelle de la molécule. La durée et l'amplitude de ces réalignements transitoires sont

<sup>3</sup> en régime adiabatique, les coefficients  $c_j$  sont tous nuls après l'impulsion pour  $J \neq J_0$ . Il n'y a plus de cohérence entre les états rotationnels peuplés et pas d'alignement post-impulsion possible. Le système reste isotrope indéfiniment.

fonction de la distribution finale des états rotationnels. La figure 11 (droite) montre ce type de réalignement dit « post-impulsion » pour une température nulle et une intensité de  $13 \text{ TW/cm}^2$ . De la même façon que pour le régime adiabatique, il est nécessaire d'effectuer le calcul pour chaque condition initiale  $|J_0, M_0\rangle$  et de pondérer le résultat final par la distribution de Boltzmann pour tenir compte du moyennage thermique.

### **II.3 Valeur de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour caractériser l'alignement**

Les solutions du Hamiltonien nous donnent les populations pendant et après le passage de l'impulsion. Afin de quantifier l'alignement de manière efficace, il est nécessaire de choisir une observable adaptée à la quantification de l'alignement de molécules linéaires. L'observable couramment utilisée pour caractériser l'alignement est la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$ , qu'on écrit  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  où  $\theta$  est l'angle entre l'axe de la molécule et la direction de polarisation du champ électrique. Cette observable est choisie principalement pour sa ressemblance avec les termes d'interaction (les éléments de matrice sont donc déjà calculés) et de sa pertinence en ce qui concerne les molécules linéaires symétriques<sup>4</sup>. En effet, pour une interaction avec une impulsion polarisée linéairement, le couplage molécule-champ ne dépend que de l'angle  $\theta$  comme on peut le voir dans le Hamiltonien et seule la distribution spatiale en fonction de l'angle  $\theta$  est modifiée par l'interaction. Les molécules restent uniformément distribuées selon l'angle  $\varphi$  et celui-ci n'apporterait aucune information sur l'évolution du système.

Le calcul de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est assez rapide. Il fait intervenir les valeurs propres de l'opérateur  $\cos^2 \theta$  qui ont déjà été calculées dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps et qui sont explicitées ici.

#### **Calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$**

Le calcul au cours du temps (après le passage de l'impulsion pompe) de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  s'effectue pour chaque état  $\psi_{J_0, M_0}(t)$ .

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) = \langle \psi_{J_0, M_0}(t) | \cos^2 \theta | \psi_{J_0, M_0}(t) \rangle, \quad (\text{II-21})$$

<sup>4</sup> Pour une molécule linéaire hétéronucléaire telle que CO, il est préférable de choisir l'observable  $\cos \theta$  pour extraire une information sur l'éventuelle orientation de la molécule, information superflue dans le cas de molécules symétriques telles que N<sub>2</sub> puisque leur sens n'est pas défini.

soit, en développant les états  $\psi_{J_0, M_0}(t)$  à partir des solutions déterminées par l'équation de Schrödinger en régime soudain

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) = \sum_{J, J'} c_J^{J_0, M_0} c_{J'}^{J_0, M_0} \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J', M_0 \rangle \exp\left(\frac{-i(E_{J'} - E_J)t}{\hbar}\right). \quad (\text{II-22})$$

On voit apparaître dans cette équation l'exponentielle complexe qui découle de l'évolution libre du système et induit les transitoires de réalignements. Ces oscillations traduisent la cohérence du système et ne peuvent exister qu'en régime soudain ou quasi-soudain (puisque les coefficients  $c_J$  et  $c_{J'}$  sont nuls en régime adiabatique). C'est pourquoi dans la suite, on considère que les impulsions sont courtes et que la cohérence du système est conservée après le passage de l'impulsion. Comme on l'a dit précédemment pour un laser non résonnant, les règles de sélection autorisent seulement les transitions  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Ceci revient à dire que les seuls éléments non nuls sont les suivants :

$$\begin{aligned} \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M_0^2}{(2J+3)(2J-1)} = \alpha_{J, M_0} \\ \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J \pm 2, M_0 \rangle &= \frac{1}{2J+3} \sqrt{\frac{(J+1-M_0)(J+2-M_0)(J+1+M_0)(J+2+M_0)}{(2J+1)(2J+5)}} = \beta_{J, M_0} \end{aligned} \quad (\text{II-23})$$

Suivant ces règles de sélection, on peut également préciser la valeur de  $E_{J'} - E_J$  qui vaut

$$\begin{aligned} E_{J'} - E_J &= E_{J+2} - E_J = B_0[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \\ &\quad - D_e[(J+2)^2(J+3)^2 - J^2(J+1)^2] \\ &= \boxed{\hbar \omega_J = 2B_0(2J+3) - 4D_e(2J^3 + 9J^2 + 15J + 9)}. \end{aligned} \quad (\text{II-24})$$

On retrouve ici la constante rotationnelle du niveau vibrationnel de base  $v=0$  et la distorsion centrifuge. On note  $\omega_J$  la fréquence Raman de la transition. Ceci nous permet d'obtenir l'évolution du système (après l'extinction de la pompe) que l'on peut séparer en 2 parties distinctes.

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) &= \sum_J \alpha_{J, M_0} |c_J^{J_0, M_0}|^2 \\ &\quad + 2 \sum_J \beta_{J, M_0} |c_J^{J_0, M_0} c_{J+2}^{J_0, M_0}| \cos(\omega_J t + \Delta \theta_J^{J_0, M_0}) \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

avec  $\Delta \theta_J^{J_0, M_0} = \theta_J^{J_0, M_0} - \theta_{J+2}^{J_0, M_0}$ , la phase quantique entre les états  $J$  et  $J+2$ . Cette différence de phase est, de manière approchée, indépendante de  $J$  et vaut approximativement  $\pm \pi/2$  [22,

74, 75]. L'équation II-25 montre que chaque élément de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t)$  oscille avec une période  $2\pi / \omega_J = \pi\hbar / (B_0(2J+3))$  et par conséquent la période totale de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t)$  vaut  $T_r = \pi\hbar / B_0$  qui est en fait la période rotationnelle classique de la molécule<sup>5</sup>.

Le moyennage thermique s'effectue ensuite en sommant sur les états initiaux peuplés thermiquement pondérés par la distribution de Boltzmann.

$$\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle(t) = \sum_{J_0} \frac{\exp\left(-\frac{E_{rot}(J_0)}{kT}\right)}{Q_r} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t), \quad (\text{II-26})$$

$Q_r$  est la fonction de partition rotationnelle. Dans la suite,  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  inclura implicitement le moyennage thermique.  $E_{rot}(J_0)$  est l'énergie du niveau rotationnel qui est défini par les valeurs propres du Hamiltonien non perturbé.

### Interprétation de $\langle \cos^2 \theta \rangle$

La valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$  définit la localisation angulaire des molécules à chaque instant  $t$ . Ainsi, si  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ , on peut en déduire que  $\theta = 0$  et  $\pi$  et donc que *toutes les molécules présentes dans le volume d'interaction sont parfaitement alignées le long de l'axe de polarisation de l'impulsion excitatrice*. A l'inverse, si  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$ , cela indique que  $\theta = 90^\circ$ . Puisque l'angle  $\varphi$  reste distribué uniformément entre 0 et  $2\pi$ , l'interprétation est moins précise dans ce cas. On peut seulement dire que *l'axe des molécules est délocalisé dans un plan perpendiculaire à l'axe de polarisation de l'impulsion excitatrice*. On utilise dans ce cas le terme de *délocalisation planaire*. Pour un milieu isotrope, le calcul de la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$  dans l'espace donne 1/3.

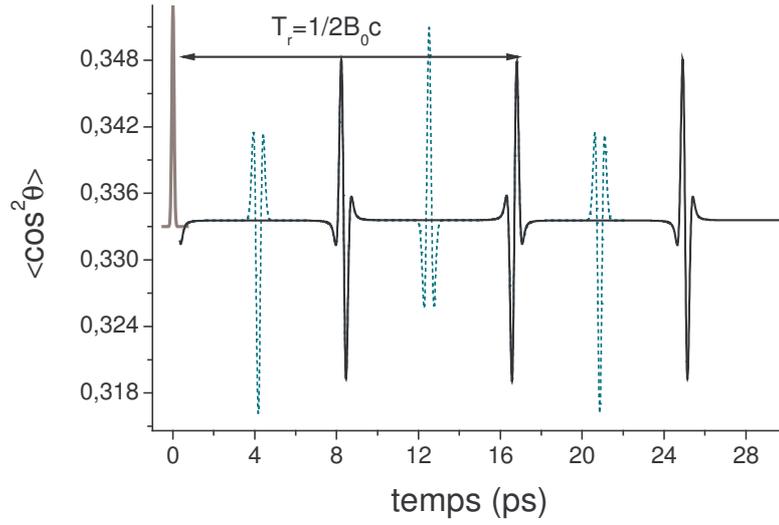
Comme on le voit avec l'équation II-25, la valeur moyenne de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t)$  oscille autour de la valeur de  $\sum_J \alpha_{J, M_0} |c_J|^2$ . Ce terme est étroitement lié à la population des niveaux rotationnels du système. Il donne une information sur le décalage des populations vers les niveaux  $J$  élevés<sup>6</sup>. Si le système est à l'équilibre thermique, il vaut 1/3. Dans ce cas, le milieu est isotrope hors des transitoires de réalignment. Si les populations ont été très

<sup>5</sup> Ici  $B_0$  est mesuré en Joules. La conversion en  $\text{cm}^{-1}$  s'écrit

$$B_0 [J] = 2\pi\hbar c B_0 [\text{cm}^{-1}], \text{ avec } c \text{ en cm/s}$$

<sup>6</sup> En théorie, les populations peuvent aussi aller vers les  $J$  plus petits mais la valeur fixe de  $M$  bloque le décalage des populations dans ce sens et on retrouve un décalage global vers les  $J$  plus élevés où seule la durée de l'impulsion limite l'évolution. Par exemple, si  $M=J$ , alors la transition vers les  $J$  plus petits est interdite.

fortement décalées, alors ce terme tend vers  $1/2$ . Etant donné qu'il ne dépend pas du temps, il peut être interprété comme un alignement permanent qui s'additionne à l'alignement transitoire induit par les cohérences rotationnelles qui sont décrites par le second terme. A titre d'exemple, une forme typique des transitoires est donnée dans la Figure 12 en considérant que les populations sont réparties initialement selon la distribution de Boltzmann (i) (ligne pleine) sur tous les états pairs et impairs. (ii) (ligne pointillée) uniquement sur les états  $J$  pairs.



**Figure 12:** Calcul de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  à température ambiante dans le cas du régime soudain. En gris est représentée l'impulsion excitatrice d'une durée de 100 fs. L'intensité utilisée est de  $8 \text{ TW/cm}^2$ . La courbe en noir représente le cas où tous les états rotationnels sont peuplés et pour une valeur  $B_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Les pics en pointillés représentent les transitoires supplémentaires apparaissant lorsque seuls les états  $J$  pairs sont peuplés.

On peut observer sur cette figure l'alternance de pics positifs qui correspondent à l'alignement transitoire selon l'axe de polarisation de l'impulsion (présentée en gris au temps  $t=0$ ) ( $\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$ ) et de pics négatifs lors de délocalisations dans le plan perpendiculaire à cet axe ( $\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$ ). La forme de ces transitoires se reproduit à l'identique pour des périodes valant  $T_r = 1/2B_0c$  soit 16,6 ps en considérant<sup>7</sup>  $B_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Des transitoires apparaissent également à  $T_r/2$  en raison de la nature des transitions. En effet, les transitions Raman ne couplent que les états de parité identique ce qui implique une somme de cosinus (éq II-25) avec la fréquence Raman définie dans l'équation (II-24) donnant lieu à une pseudo-période de réalignement valant  $T_r/2$  [7]. Dans l'exemple présenté sur la figure 12, la distorsion centrifuge  $D_0$  est négligée. Rajouter ce terme dans l'évolution du

<sup>7</sup> Le choix de  $B_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$  est arbitraire et ne correspond à aucune molécule particulière. Cependant les molécules linéaires assez légères telles que  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$  possèdent une constante rotationnelle du même ordre de grandeur (respectivement  $B_0 = 0,39 \text{ cm}^{-1}$  et  $B_0 = 1,989 \text{ cm}^{-1}$ ).

paquet d'ondes en champ libre entraîne une modification des fréquences Raman  $\omega_J$  (le deuxième terme de l'équation II-24) qui va être à l'origine d'une légère dissymétrie des transitoires ainsi que de l'apparition de structures plus complexes à la suite des transitoires qui finissent par amortir l'alignement aux temps très longs.

Plusieurs paramètres influent sur la forme des transitoires. Les principaux sont l'intensité, la population initiale, la symétrie de la molécule et la température qui jouent un rôle important dans le taux d'alignement. En effet, dans l'exemple présenté sur la Figure 12, on a considéré que tous les états étaient peuplés au départ (courbe noire), leurs populations relatives suivant cependant la distribution de Boltzmann. Il existe cependant des exemples où la symétrie de la molécule interdit que certains états soient peuplés. Ce cas se présente en particulier dans  $\text{CO}_2$  où seuls les états  $J$  pair sont peuplés en raison du spin nucléaire de l'oxygène. Il apparaît alors de nouveaux transitoires à  $T_r/4$  et  $3T_r/4$  pour lesquels l'alignement peut être plus important. Ces transitoires sont tracés en pointillés dans la Figure 12. L'alignement maximum est alors obtenu à  $T=3T_r/4$ , soit 12,4 ps dans cet exemple, à la suite du rephasage de toutes les composantes du paquet d'ondes. Enfin, une température très basse favorise l'alignement des molécules puisque les populations sont alors concentrées sur les états de plus faible énergie. La valeur de  $M$  est en moyenne très petite ce qui a pour conséquence d'améliorer l'effet du décalage des populations vers les  $J$  élevés étant donné que plus  $M$  est faible, plus la molécule peut être localisée autour de l'axe de polarisation du champ.

## ***II.4 Mesure de l'alignement par photofragmentation***

Les techniques de mesures de l'alignement le plus généralement employées reposent toutes sur le même principe : *lorsqu'une molécule linéaire est dissociée, les fragments sont éjectés selon l'axe de la molécule*. En observant la distribution angulaire de ces fragments, on peut en déduire la direction des molécules au moment de leur dissociation. Il existe deux scénarios différents pour interpréter la localisation des fragments selon un axe :

- ✓ le premier consiste à dire que le taux de dissociation est plus élevé pour les molécules dont l'axe internucléaire est parallèle à l'axe de polarisation du champ. Il y a alors une sélection des molécules qui seront dissociées puisque le laser va interagir préférentiellement avec certaines molécules. On parle ici d'*alignement géométrique*.

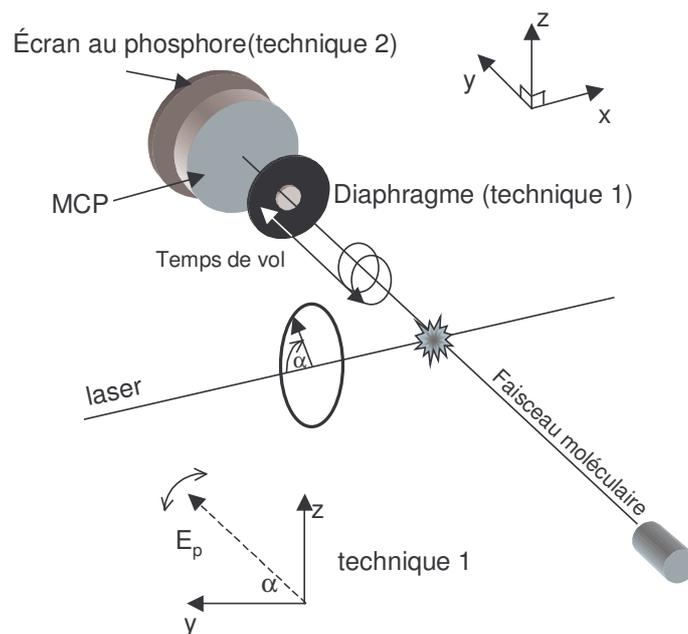
- ✓ Dans le second scénario, on considère que le champ interagit avec toutes les molécules quelque soit leur orientation. L'alignement des fragments résulte alors de l'alignement des molécules avant leur dissociation. Il s'agit de la mesure d'*alignement dynamique* induit par un laser.

En réalité, les deux scénarios proposés coexistent et il est difficile de distinguer les deux effets en se contentant d'une seule impulsion pour aligner et dissocier les molécules. Différentes techniques de détection ont été proposées pour remédier à ce problème et nous ne pouvons pas toutes les détailler ici. Nous nous contenterons donc de présenter la principale technique de détection dans sa configuration la plus courante ainsi que certains dispositifs permettant de dissocier les molécules sans ajouter d'alignement géométrique qui peut totalement fausser la mesure de l'alignement dynamique induit par laser.

### II.4.1 Les techniques de détection

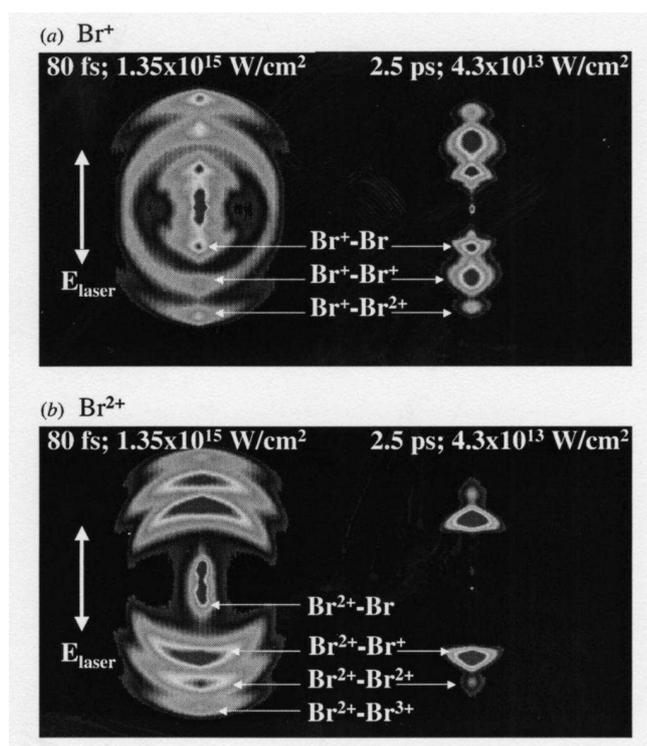
Les dispositifs de détection sont basés sur le principe d'un spectromètre à temps de vol. Les fragments ioniques sont accélérés par un champ statique dans la direction du détecteur. Le temps de vol nécessaire aux ions pour atteindre le détecteur dépend de leur masse et de leur charge et de leur énergie initiale ce qui permet de distinguer chaque fragment moléculaire de manière très précise. Le détecteur est constitué de galettes de microcanaux (MCP) et soumises à une tension électrique importante. Chaque ion atteignant ces galettes induit un signal électrique fortement amplifié. L'amplitude totale du signal dépend du nombre d'ions qui frappent le détecteur.

La première technique à avoir été développée pour mesurer la distribution consistait à faire varier la polarisation du champ électrique. Les ions éjectés hors de l'axe du détecteur (axe y sur la Figure 13) sont bloqués par un diaphragme. En relevant l'amplitude du signal en fonction de l'angle  $\alpha$  entre l'axe de polarisation de l'impulsion et l'axe du détecteur [39], on peut remonter à la distribution angulaire des molécules lors de la dissociation.



**Figure 13 : Dispositif de mesure de la distribution angulaire des fragments moléculaires. Deux techniques différentes existent pour la mesure. Technique 1 : on place un diaphragme devant le détecteur et on fait varier la polarisation du champ électrique. L'amplitude du signal en fonction de l'angle  $\alpha$  rend compte de la distribution angulaire des fragments. Technique 2 : Le diaphragme est enlevé et la polarisation du champ est fixe. Un écran au phosphore est placé derrière le détecteur et fournit directement la distribution spatiale des fragments**

Cette technique notée technique 1 sur la Figure 13, bien que très efficace, est très longue à réaliser. Une évolution consiste à placer un écran au phosphore derrière les MCP. Cet écran émet un flash de lumière à l'endroit où a frappé l'ion ce qui ajoute une résolution spatiale des fragments à la résolution temporelle obtenue avec les MCP. Une caméra CCD est utilisée pour enregistrer les images obtenues. On obtient une projection dans le plan du détecteur de la distribution 3-D des molécules. Sous certaines conditions de symétrie, cette projection en 2-D contient suffisamment d'informations pour permettre de reconstruire la distribution en 3-D des molécules. La reconstruction nécessite l'utilisation des intégrales d'inversion d'Abel qui permettent de passer d'une image 2-D à une distribution en 3-D [76].



**Figure 14:** Résultats expérimentaux typiques obtenus par un spectromètre à imagerie après reconstruction 3-D sur la molécule de  $\text{Br}_2$ . Ces mesures sont effectuées avec une seule impulsion laser par explosion coulombienne. La durée des impulsions est de 80 fs (à gauche) et 2,5 ps (à droite). (figure reprise de Rosca-Pruna et al, *J. Phys. B*, 34, 4919, (2001))

Le résultat de ces transformations est montré sur la figure ci-dessus. La résolution est seulement limitée par le nombre de pixels de la caméra CCD. Les images montrent généralement des anneaux concentriques qui correspondent aux différents canaux d'ionisation possible qui sont définis sur la figure. Ils apparaissent comme des cercles séparés car le recul des fragments ioniques est dominé, dans le cas présent, par la répulsion coulombienne : les paires les plus chargées électriquement vont subir une répulsion plus importantes que les autres. Ces images constituent l'information expérimentale de base. Elles permettent de déduire une valeur statistique de la distribution angulaire :  $P(\theta)$  qui correspond à la probabilité de trouver la molécules selon un angle  $\theta$ . On peut ensuite en déduire une valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  en régime adiabatique ou soudain [43, 44, 77]. Ces techniques ont été employées avec de nombreuses molécules linéaires telles que  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CO}$  etc.... [39, 42, 78] ainsi qu'avec des molécules planes comme l'iodobenzène [34]. Dans ce dernier cas, cependant, il faut préciser qu'il n'est pas possible de remonter à une valeur absolue de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  car les conditions de symétrie nécessaires à la reconstruction 3-D ne sont pas respectées. On doit se contenter d'une valeur notée  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{2d}$  calculée à partir de la

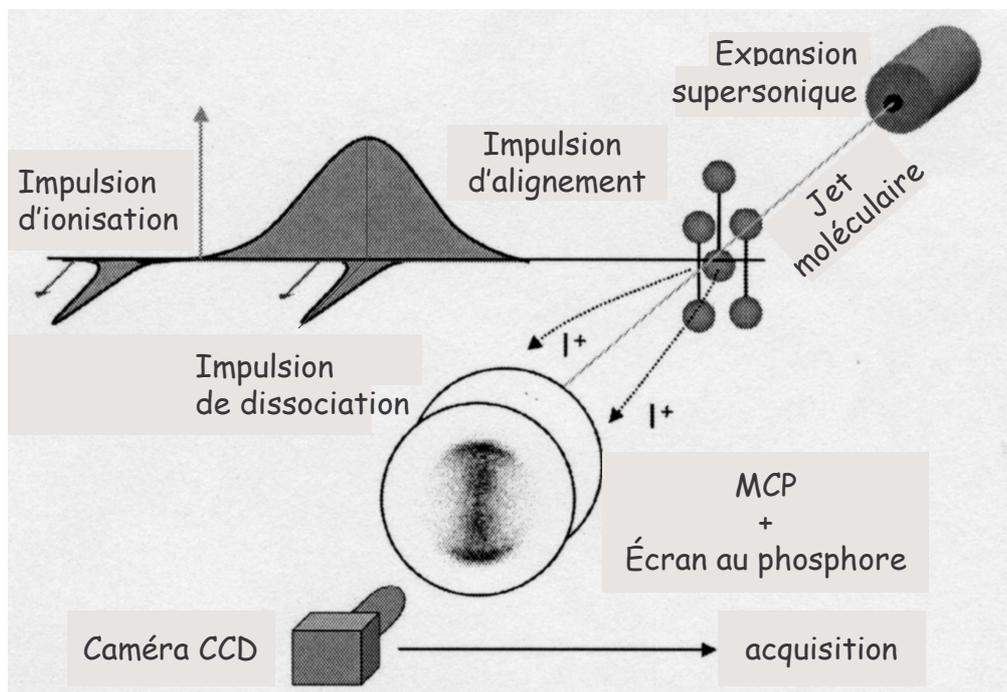
projection 2-D sur le plan de l'écran au phosphore et qui ne fournit qu'une indication relative sur l'alignement des molécules planes.

## II.4.2 Dissociation des molécules

Il y a deux impératifs pour que la détection s'effectue correctement. En premier lieu, il faut que les molécules soient dissociées. Ensuite, les fragments doivent être chargés électriquement puisque le détecteur n'est sensible qu'aux ions. Chaque méthode permettant de satisfaire ces conditions présente des avantages et des inconvénients.

La méthode la plus simple pour atteindre ce résultat est d'utiliser une impulsion très intense qui va aligner, ioniser puis dissocier les molécules par explosion coulombienne. Très rapidement, il s'est avéré que la contribution au signal due à l'alignement géométrique était aussi importante que l'alignement dynamique. L'explosion coulombienne n'est donc pas un moyen idéal pour mesurer de manière précise l'alignement dynamique des molécules. Pour remédier à ce problème, il faut utiliser au minimum deux impulsions distinctes. Une impulsion aligne les molécules sans les dissocier. Une fois les molécules alignées selon l'axe choisi, une seconde impulsion vient dissocier les molécules. Cette impulsion peut être polarisée circulairement ce qui permet de ne pas induire d'alignement supplémentaire ni de privilégier une direction d'ionisation par rapport aux autres. L'influence de cette impulsion de dissociation-ionisation sur l'alignement est donc très faible. Cette technique est non résonnante et tire encore une fois parti de l'explosion coulombienne. Il reste donc une faible préférence d'ionisation dans le plan de polarisation. Ce problème est évidemment plus marqué lorsqu'on utilise une technique fortement non linéaire basée sur l'ionisation multiple pour dissocier les molécules. Dans certains cas, par exemple pour  $I_2$ , on peut s'affranchir de ce défaut en utilisant une dissociation résonnante [78] ce qui diminue encore la préférence d'ionisation pour une direction. Dans ce cas, les fragments moléculaires ne sont pas ionisés puisque l'intensité nécessaire pour « casser » la liaison est assez faible et inférieure au seuil d'ionisation des atomes. Il faut alors employer une dernière impulsion pour ioniser les fragments. Dans tous les cas, les impulsions de dissociation et de ionisation sont polarisées linéairement selon l'axe du détecteur afin de s'assurer qu'elles ne participent en aucune façon à l'alignement. Le schéma de cette méthode avec deux polarisations perpendiculaires est présenté sur la Figure 15 [77]. L'impulsion d'ionisation est appliquée bien après la dissociation pour n'agir que sur des fragments moléculaires ou des molécules orientée aléatoirement et ainsi n'ajouter aucun alignement. Un délai entre l'impulsion de dissociation

et celle d'alignement peut être imposé afin de sonder les réalignements transitoires existants en régime soudain.

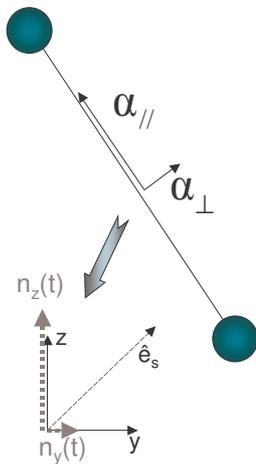


**Figure 15:** Montage expérimental typique pour l'observation de l'alignement par technique d'imagerie. La polarisation des champs est définie par les flèches. Le délai temporel entre l'impulsion d'alignement et de dissociation est variable pour observer d'éventuelles récurrences d'alignements (Figure reprise de Larsen et al, *J. Chem. Phys.*, 111, 7774, (1999))

Le principal inconvénient de ces méthodes provient de la nécessité de dissocier et ioniser les molécules pour pouvoir les observer. En effet en régime soudain, l'évolution du paquet d'ondes, et donc le réalignement périodique des molécules, peut avoir lieu jusqu'à des temps très grands après le passage de l'impulsion d'alignement (plusieurs centaines de picosecondes) tant que la cohérence du système est conservée. Or cette évolution est forcément bloquée par la mesure par dissociation puisque le milieu est détruit. Toute application simultanée sur des molécules alignées est alors impossible. De plus, le principe de ces mesures nécessite d'avoir recours à un jet moléculaire. La densité de ce type de milieu est extrêmement basse ce qui est peu propice aux applications éventuelles comme, par exemple, la modulation de phase (§II.1.2). Pour remédier à ces problèmes, nous avons cherché des techniques de caractérisation ne détruisant pas l'alignement et pouvant être utilisée à des pressions beaucoup plus importantes. Le paragraphe suivant propose une rapide présentation des techniques répondant à ces critères.

## II.5 Recherche de méthodes non-intrusives : techniques « tout optique »

L'emploi d'impulsions de faible intensité pour sonder l'état du système a l'avantage



de laisser ce système quasiment inchangé. En ce sens, on qualifie ce type de mesure de « non-intrusive » par opposition aux techniques d'imagerie citées précédemment qui nécessitent l'emploi d'impulsions intenses qui détruisent le milieu à analyser. Pour ce nouveau type de mesure, il n'est évidemment plus question d'observer directement la distribution angulaire des molécules. Ces techniques alternatives doivent donc passer par d'autres caractéristiques mesurables des molécules alignées.

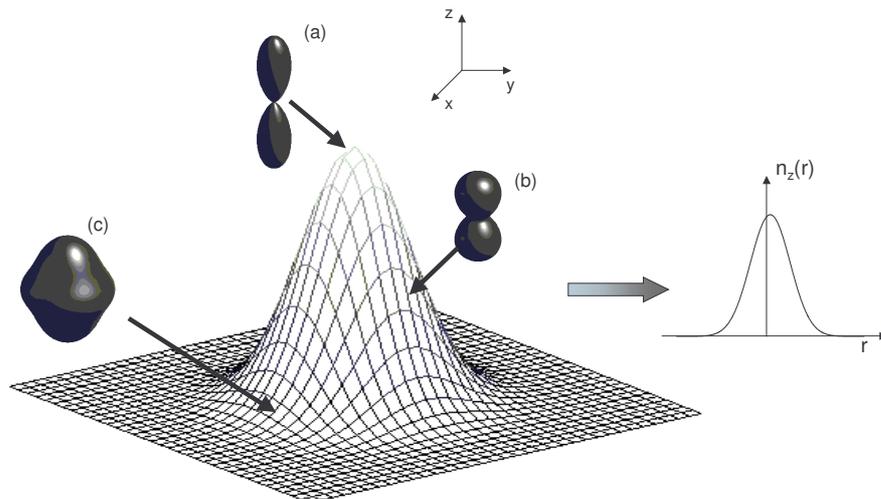
**Figure 16 :** Anisotropie de polarisabilité à l'origine de la biréfringence du milieu lorsqu'un ensemble de molécules est aligné.  $\hat{e}_s$  est l'axe de polarisation de l'impulsion sonde

Le but de cette thèse a été d'exploiter les caractéristiques optiques des molécules alignées afin de proposer de nouvelles méthodes de mesure de l'alignement. Les différentes possibilités étudiées au cours de ce travail sont rapidement résumées ici.

Lorsque les molécules sont alignées selon un axe, le milieu devient fortement anisotrope. L'indice de réfraction du milieu étant lié à la polarisabilité des molécules (représentée sur la figure ci-contre), le volume exposé au rayonnement présente une différence d'indice entre l'axe d'alignement et sa perpendiculaire. On peut donc mesurer l'alignement des molécules par l'intermédiaire de la *biréfringence induite* [3] dans le milieu qui est, elle, facilement mesurable avec une sonde de faible intensité. En effet une impulsion polarisée à  $45^\circ$  par rapport au deux axes  $y$  et  $z$  définis dans la Figure 16 (liés à la polarisation de l'impulsion d'alignement) va subir une modification de sa polarisation qui va dépendre de la différence d'indice  $\Delta n(t) = n_z(t) - n_y(t)$ . L'analyse de cette *dépolarisation* va permettre de reconstituer l'évolution temporelle du paquet d'ondes rotationnel et de déduire le taux d'alignement obtenu à chaque instant.

Un milieu anisotrope possède d'autres facultés exploitables pour mesurer l'alignement. Puisque l'alignement des molécules dépend de l'intensité lumineuse, il doit suivre le profil spatial d'intensité de l'impulsion excitatrice. Ainsi les molécules se situant

au centre de l'impulsion seront beaucoup plus alignées que celle qui se trouvent dans la périphérie. Ceci est schématiquement représenté dans la Figure 17. L'indice de réfraction étant lié à l'alignement des molécules, le milieu présente un *gradient d'indice* qui suit la forme de l'impulsion pompe et peut provoquer la modification des caractéristiques spatiales d'une impulsion sonde. Selon le signe de ce gradient d'indice, la sonde peut être *focalisée* ou *défocalisée*. On peut montrer que cette déformation est directement reliée au gradient d'indice  $n_z(r,t)$  qui reflète l'alignement relatif des molécules dans le volume d'interaction. En mesurant, de manière appropriée, la taille du faisceau à la sortie de la cellule, on peut donc remonter à l'alignement des molécules dans le volume d'interaction.



**Figure 17 :** (courbe en fil de fer) Profil d'intensité spatiale d'une impulsion gaussienne polarisée selon  $z$ . Les figures insérées (a), (b) et (c) représentent la distribution angulaire des molécules dans le repère spatial dessiné en haut à droite en fonction de l'intensité. (droite) L'indice de réfraction selon l'axe  $z$  suit la forme gaussienne de l'impulsion.

La grandeur mesurée ici est en fait très proche de celle intervenant dans la méthode précédente. Toutefois, dans le cas présent, la mesure s'appuie sur une différence d'indice dans l'espace plutôt que sur une différence selon deux axes. On peut écrire cela simplement :

$$\Delta n(r,t) = n_z(r,t) - n_y(r,t) \quad \rightarrow \quad \text{dépolarisation}$$

$$\Delta n_z(r,t) = n_z(0,t) - n_z(r,t) \quad \rightarrow \quad \text{focalisation, défocalisation}$$

Ces deux méthodes sont extrêmement proches l'une de l'une l'autre. La principale différence provient de la sensibilité de la mesure -plus grande dans le premier cas- et du

dispositif moins contraignant dans le second cas. Elles ne seront donc pas utilisées dans les mêmes circonstances.

Il existe encore une autre possibilité qui consiste à créer un réseau de diffraction. Cela nécessite deux impulsions intenses devant se croiser avec un petit angle pour engendrer des interférences spatiales. Le résultat est un réseau d'indice quasiment perpendiculaire à la direction de propagation sur lequel vient se diffracter une impulsion sonde. Ce réseau d'indice est une conséquence directe de la distribution spatiale de molécule alignées qui reproduisent les interférences optiques créées par les deux impulsions pompes. De la même façon qu'avec une seule impulsion, les molécules vont se réaligner périodiquement recréant du même coup le réseau transitoire d'indice et provoquant la diffraction de la sonde. On observe donc l'alignement périodique des molécules, même si le dispositif est un peu plus complexe. En contrepartie, cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus sensible que les deux précédentes.

## ***II.6 Conclusion***

Nous avons vu dans ce chapitre les principaux processus permettant d'aligner les molécules par laser tels que les processus résonnant et non résonant ou encore adiabatique et soudain. L'analyse numérique correspondant à ces techniques d'alignement ainsi que le calcul de l'observable qui décrit au mieux l'alignement des molécules linéaires est rapidement présenté. C'est ce formalisme qui nous permettra d'analyser et de quantifier l'alignement moléculaire dans la suite de ce manuscrit. Certaines techniques de mesure couramment employées (celles utilisant l'imagerie) sont ensuite décrites. Ces techniques présentent de nombreuses « variantes », principalement dans la façon de dissocier puis ioniser les molécules dont on veut obtenir la distribution angulaire.

Enfin, nous présentons trois méthodes dites « tout optiques », qui permettent de mesurer l'alignement des molécules sans les détruire. Ces méthodes sont toutes basées sur le principe des mesures de type pompe-sonde où une première impulsion vient créer l'effet désiré et une seconde impulsion décalée dans le temps va analyser l'état du système. Elles sont toutes liées à une mesure d'indice de réfraction que ce soit une différence d'indice selon deux axes, une variation spatiale ou un réseau d'indice créé par interférence. Chacune de ces techniques fait l'objet d'un chapitre où on étudiera plus en détail le dispositif, ses conditions d'utilisations et avantages particuliers.

# Récapitulatif

- L'alignement des molécules par laser est une conséquence du pompage rotationnel engendré par une impulsion intense qui crée une large superposition cohérente d'états également appelés paquet d'ondes rotationnel.
- Une impulsion non-résonnante a l'avantage d'être applicable à de nombreuses molécules différentes et ainsi de faciliter la mise en œuvre expérimentale. Elle permet également de limiter l'ionisation et la dissociation et donc d'imposer des intensités plus grande au système.
- Les impulsions longues garantissent un alignement efficace par passage adiabatique mais celui-ci n'a lieu qu'en présence du champ laser. Le système revient ensuite dans son état initial (isotrope).
- Les impulsions ultracourtes produisent un alignement transitoire qui revient à intervalles réguliers en *l'absence* de champ électrique.
- La quantité adéquate pour caractériser l'alignement est  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  ou  $P(\theta)$ .
- Les méthodes de mesures par imagerie permettent une visualisation directe de la localisation des molécules mais détruisent le milieu à analyser. L'information directement extraite des images obtenues est la probabilité  $P(\theta)$ .
- Une alternative consiste à utiliser des méthodes « pompe-sonde » avec une sonde de faible intensité pour laisser le système intact. Dans ce cas, l'observable utilisée pour décrire l'alignement est  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ .

---

# *Chapitre III - Mesure de l'alignement par technique de polarisation*

---

Mots clés :

- ✓ Techniques Pompe Sonde
- ✓ Mesure de biréfringence
- ✓ Dépolarisation
- ✓ Détection hétérodyne, homodyne
- ✓ Température
- ✓ Calibration

### III.1 Présentation du principe de mesure

Dans ce chapitre, nous exploitons les propriétés de biréfringence d'un milieu présentant une anisotropie induite par une impulsion intense, qu'elle soit d'origine orientationnelle, pour les molécules linéaires, ou électronique, dans le cas d'un gaz d'atomes. La technique utilisée reprend le principe des mesures de type pompe sonde. Nous exposons d'abord le principe de la mesure puis son lien avec l'alignement des molécules. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation et à l'analyse des résultats par deux méthodes différentes l'une faisant appel au modèle décrivant l'alignement des molécules (présenté dans le chapitre précédent), l'autre nécessitant l'emploi d'un gaz d'atomes pour calibrer le signal.

#### III.1.1 Rappel sur les techniques pompe-sonde

Ces techniques nécessitent au minimum deux impulsions. La première, appelée pompe, va exciter le système moléculaire à un instant initial  $t=0$ . La seconde fera office de sonde en traversant le milieu excité quelques instants plus tard. La modification des caractéristiques de cette impulsion fournira des informations sur l'état du système [79]. Ce principe général est représenté dans la figure 18. La capacité de ce type de technique pour analyser les cohérences rotationnelles induites par laser a été montré par Felker [4] puis exploité en de nombreuses occasions [6, 80-82]. L'une d'elles appelée RIPS pour « *Raman induced polarization spectroscopy* » est basée sur la modification de la polarisation de l'impulsion sonde en traversant le milieu devenu anisotrope.

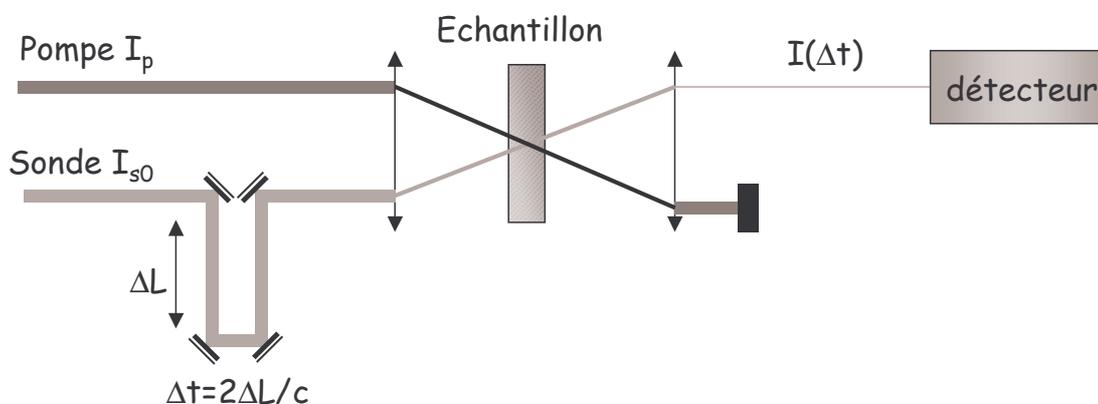
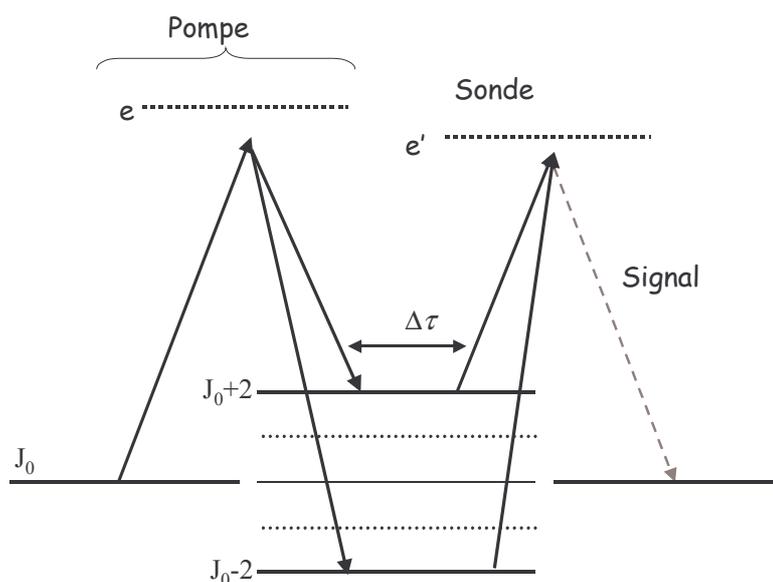


Figure 18 : Schéma typique d'une expérience « pompe-sonde » résolue en temps. Le délai entre les deux impulsions est contrôlé par une platine mobile.

Cette méthode a prouvé son efficacité pour sonder les cohérences rotationnelles de manière précise à l'aide d'impulsions ultracourtes dans de nombreuses molécules linéaires [6, 7, 80]. Elle passe par la création d'un paquet d'ondes rotationnel au sein du niveau vibrationnel de base  $\nu=0$  à l'aide de transitions Raman stimulées comme présenté dans le paragraphe § II.2.2. Si on reste dans le cadre de la spectroscopie, les énergies utilisées sont assez faibles et seuls les états les plus proches sont couplés entre eux, les seules transitions possibles étant  $\Delta J=0, \pm 2$  pour une molécule linéaire (Figure 19). La superposition d'états créé n'est pas suffisamment large pour obtenir un alignement significatif.



*Figure 19 : Transitions Raman non résonnantes donnant lieu au signal RIPS*

Dès qu'on augmente l'intensité, des transitions  $\Delta J= +4, +6\dots$  apparaissent. Le paquet d'ondes créé est beaucoup plus large et on obtient un alignement conséquent s'accompagnant d'une biréfringence plus importante.

### III.1.2 Technique de mesure

#### III.1.2.1 Relation entre l'alignement des molécules et la biréfringence du milieu

Afin de décrire la cause de la biréfringence d'un milieu, on peut s'appuyer sur la description de l'effet Kerr optique. Considérons pour cela, une impulsion polarisée selon  $z$  qui interagit avec le milieu. L'effet Kerr fait intervenir le terme de polarisabilité d'ordre 3 et les indices de réfraction selon les axes  $y$  et  $z$  s'écrivent par définition [83]

$$\begin{aligned} n_{zz}^2 - 1 &= \frac{1}{\epsilon_0} (\chi_{zz}^{(1)} + \chi_{zzzz}^{(3)} E_z^2) \\ n_{yy}^2 - 1 &= \frac{1}{\epsilon_0} (\chi_{yy}^{(1)} + \chi_{yyzz}^{(3)} E_z^2) \end{aligned} \quad (\text{III-1})$$

Dans cette expression, on considère que  $\chi_{zz}^{(1)} = \chi_{yy}^{(1)}$ . Ces termes correspondent à l'indice de réfraction linéaire du milieu qui est isotrope en l'absence de perturbation et que l'on notera  $n_0$ . Lors de l'interaction avec une impulsion intense, plusieurs contributions peuvent participer à l'effet Kerr optique. Les principaux sont la déformation du nuage électronique et l'orientation des moments dipolaires induits. La déformation du nuage électronique est un effet instantané. Nous ne nous en occuperons donc pas puisque l'effet qui nous intéresse est décalé dans le temps. En revanche, l'orientation des moments induits est directement lié à l'orientation des molécules. L'expression des éléments du tenseur de susceptibilité présents dans l'équation III-1 dépend alors du type de milieu étudié. Dans le cas de molécules linéaires, et plus généralement à symétrie axiale, les indices de réfraction peuvent s'écrire [83]

$$\begin{aligned} n_{zz}^2 - 1 &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \left[ \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \right] \\ n_{yy}^2 - 1 &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \left[ \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \sin^2 \theta \cos^2 \psi \rangle - \frac{1}{3} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

avec  $\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}$ , la polarisabilité moyenne et  $\Delta\alpha = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})$ , l'anisotropie de polarisabilité. Cette équation est déterminée à partir de la définition du tenseur de susceptibilité microscopique dans un milieu à symétrie axiale avec  $\theta$  et  $\psi$ , les angles d'Euler définis dans le complément de ce chapitre. Rappelons que  $\theta$  est l'angle entre l'axe z du laboratoire et l'axe de la molécule,  $\psi$  est l'angle azimutal (rotation autour de l'axe z). On notera que l'équation III-2 se présente comme une moyenne statistique d'où la présence de la densité  $\rho$  du milieu. La biréfringence peut alors s'obtenir à partir de la différence des deux équations III-2 et s'écrit

$$n_{zz}^2 - n_{yy}^2 = (n_{zz} + n_{yy})(n_{zz} - n_{yy}) \approx 2n_0 \Delta n \quad (\text{III-3})$$

d'où

$$\Delta n(t) = n_{zz} - n_{yy} = \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} \left( \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{III-4})$$

en considérant que la valeur moyenne de  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$  puisque seul l'angle  $\theta$  est perturbé par le passage d'une impulsion polarisée linéairement (cf §II.2.1). On peut donc voir dans l'équation III-4 que la biréfringence du milieu dépend directement de l'alignement moyen des molécules. Ici encore, la valeur moyenne représente une moyenne statistique. Celle-ci peut cependant être aisément reliée à la moyenne quantique de l'observable  $\cos^2 \theta$  que nous calculons dans le chapitre précédent. On peut ainsi obtenir une valeur théorique de la biréfringence induite par laser.

Puisque, après le passage d'une impulsion brève, l'alignement des molécules revient à intervalles réguliers, la biréfringence en fait de même ce qui peut modifier la polarisation d'une impulsion sonde décalée dans le temps. Voyons donc comment cette biréfringence agit sur la polarisation d'une impulsion sonde.

### III.1.2.2 Application à la mesure de biréfringence

Considérons une impulsion sonde de faible intensité polarisée à  $45^\circ$  par rapport aux axes de réfraction principaux que nous prendrons vertical (selon z) et horizontal (selon y). Le champ électrique de la sonde s'écrit alors

$$\vec{E}_s = E_{s0} \exp[i\omega t] \vec{e}_s \quad (\text{III-5})$$

ou encore en décomposant ce champ selon les axes y et z

$$\vec{E}_s = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{s0} \exp[i\omega t] (\vec{e}_y + \vec{e}_z). \quad (\text{III-6})$$

Puisque les composantes du champ selon y et z ne « voient » pas le même indice, cela entraîne un déphasage de l'une par rapport à l'autre. L'impulsion sonde va subir une dépolarisation proportionnelle à la biréfringence du milieu. Le champ sonde devient alors

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_{s0} \left[ \exp i(\omega t - \phi_{NL}) \vec{e}_y + \exp i(\omega t) \vec{e}_z \right] \exp(i\phi_0). \quad (\text{III-7})$$

Le terme de phase  $\exp(i\phi_0)$  est lié au déphasage global présent lors de la propagation dans un milieu matériel (effet d'indice linéaire). Cette phase peut être ramenée à 0 sans fausser le raisonnement portant sur la biréfringence. Le déphasage  $\phi_{NL}$  est proportionnel à la différence d'indice  $\Delta n$  entre l'axe z et l'axe y, à l'épaisseur z du milieu et à la longueur d'onde du champ incident

$$\phi_{NL} = \frac{2\pi z}{\lambda} \Delta n. \quad (\text{III-8})$$

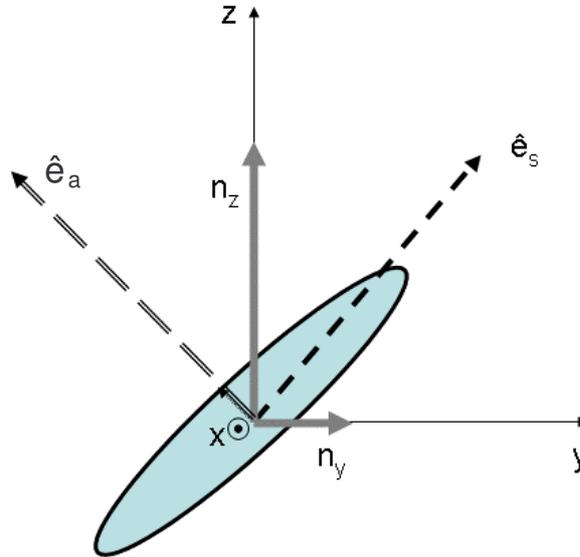
On voit dans l'équation III-6 que la polarisation du champ est devenue elliptique. C'est cette ellipticité qu'il faut analyser pour obtenir un renseignement sur la biréfringence du milieu. Pour cela, on utilise un polariseur orienté à  $90^\circ$  ( $\hat{e}_a$ ) par rapport à la polarisation initiale de la sonde (figure 20). Le champ signal résultant s'écrit alors

$$\begin{aligned} \vec{E}_{signal} &= \frac{1}{2} E_0 \left[ -\exp i \left( \omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} \Delta n \right) + \exp(i\omega t) \right] \vec{e}_a \\ &= \frac{1}{2} E_0 \exp(i\omega t) \left[ 1 - \exp \left( -i \frac{2\pi z}{\lambda} \Delta n \right) \right] \vec{e}_a \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

En considérant que l'épaisseur traversée est toujours la même et que la différence d'indice reste très petite, alors on peut approximer l'équation ci-dessus. On obtient

$$\vec{E}_{signal}(t) \propto i \frac{\Delta n}{2} E_0 \exp(i\omega t) \vec{e}_a. \quad (\text{III-10})$$

Le champ résultant est donc directement proportionnel à la différence d'indice induite par l'alignement des molécules. Le principe de la mesure est succinctement schématisé dans la Figure 20 où l'on peut voir la polarisation initiale de la sonde  $\hat{e}_s$ , la polarisation elliptique suite à la traversée du milieu biréfringent et la projection sur l'axe de l'analyseur A.



**Figure 20: Dépolarisation de la sonde due à une différence d'indice selon les axes y et z et projection sur l'axe de l'analyseur A**

### III.1.2.3 Observable mesurée

Dans le paragraphe III.1.2.1, on a montré que l'alignement des molécules induit une biréfringence du milieu. Le paragraphe précédent indique qu'il est possible d'obtenir un champ signal proportionnel à cette biréfringence. On peut finalement déduire que le champ résultant peut être directement relié à l'alignement des molécules ce qui permet d'écrire

$$E_{signal} \propto \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}. \quad (\text{III-11})$$

Un moyen direct de calculer l'observable mesurée par la technique de biréfringence est proposée dans le complément situé à la fin de ce chapitre. Une dernière contrainte expérimentale concernant le détecteur doit être prise en compte pour avoir le signal réellement observé. En effet, le temps de réponse du détecteur étant bien plus grand que la période d'oscillation du champ électrique, le signal mesuré est proportionnel à l'intensité de ce champ. Si aucune autre source de biréfringence n'intervient dans la détection, le type de mesure est appelé *homodyne* et le signal s'écrit alors

$$\begin{aligned} I_{HOMO} &\propto \int_{t-Td/2}^{t+Td/2} |E_{signal}|^2 dt \\ &\propto \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{III-12})$$

Dans cette expression, on perd une information sur le signe de l'observable et, au premier abord, il est impossible d'interpréter le signal comme un alignement ou une délocalisation planaire. Afin de remédier à ce problème, on peut volontairement ajouter un oscillateur local pour modifier la mesure. Pour cela, il suffit d'installer une lame de phase dans le trajet du signal pour ajouter une biréfringence constante donnée. Le signal mesuré devient

$$\begin{aligned} I_{HETERO} &\propto \int |E_{signal} + C|^2 dt \propto \left[ \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} + C \right]^2 \\ &\propto C \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) + \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)^2 + C^2. \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

La constante C est liée à la biréfringence introduite par la lame de phase et proportionnelle au champ électrique de la sonde. Il est possible de faire varier l'amplitude de cette biréfringence, par l'ajout de contraintes mécaniques sur la lame, et le signe, par la rotation de la lame autour de l'axe de propagation. Lorsque l'amplitude C est très importante, le

terme croisé  $C(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3})$  devient prépondérant et on peut considérer en première approximation et à une constante près

$$I_{HETERO} \propto \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right). \quad (\text{III-14})$$

Dans ce cas, la mesure est dite *hétérodyne*. Cette technique permet de retrouver l'information sur la phase des transitoires de réalignement et donc de distinguer un alignement d'une délocalisation planaire. Cependant, la principale information sur l'alignement est, de préférence, extraite de la modification de la ligne de base et de la transformation des transitoires qu'on obtient plus facilement dans le cas d'une mesure homodyne (ce phénomène est plus amplement présenté dans le paragraphe § III.2.1.1).

### III.1.3 Dispositif expérimental

Le dispositif laser femtoseconde utilisé au laboratoire est rapidement décrit dans ce paragraphe avant de présenter le dispositif expérimental.

#### III.1.3.1 Source laser

La source laser est composée d'un oscillateur (modèle MIRA coherent) Titane:Saphir ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à auto-blocage de modes (KLM), pompé par un laser continu Nd:Vanadate (VERDI coherent) lui-même pompé par diodes. La longueur de la cavité de l'oscillateur fixe le taux de répétition des impulsions émises à environ 76 MHz. Ces impulsions de très faible énergie (de l'ordre de quelques nanojoules) sont ensuite dirigées vers un système d'amplification à dérive de fréquence (BMI). Celui-ci est constitué d'un étireur à réseaux, d'un amplificateur régénératif, d'un amplificateur multipassages et d'un compresseur à réseaux. Le premier élément permet de disperser temporellement les impulsions jusqu'à des durées de 300 ps environ. Cette étape est nécessaire pour éviter d'endommager les éléments optiques (cristaux et milieux dispersifs) lors de l'amplification. Les deux étages de l'amplificateur où sont acheminées ces impulsions sont formés par un barreau de Titane:Saphir et pompés par un laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  fonctionnant à un taux de répétition de 20 Hz. Une impulsion du train provenant de l'oscillateur est sélectionnée par un système d'aiguillage électro-optique pour être amplifiée. Les impulsions intenses ont une cadence de répétition de 20 Hz fixée par le laser pompant l'amplificateur. Ces impulsions sont enfin recompressées par un système à réseaux pour retrouver approximativement la durée

initialement délivrée par l'oscillateur. Les caractéristiques des impulsions fournies en sortie de chaîne sont résumées dans le tableau suivant :

<i>Taux de répétition</i>	<i>20 Hz</i>
<i>Diamètre</i>	<i>~4 mm</i>
<i>Longueur d'onde centrale</i>	<i>800 nm</i>
<i>Largeur spectrale</i>	<i>10-11 nm</i>
<i>Durée minimale</i>	<i>90-100 fs</i>
<i>Polarisation</i>	<i>Linéaire verticale</i>
<i>Energie par impulsion</i>	<i>Jusqu'à 5 mJ</i>

*Tableau 1 : Caractéristiques principales des impulsions délivrées en sortie du système.*

On considère que les profils temporels et spectraux sont gaussiens. Le système de compression à réseau est ajustable pour assurer une phase constante (impulsions limitées par transformée de Fourier).

### III.1.3.2 Dispositif

L'expérience de mesure de biréfringence a été effectuée dans différentes conditions :

- ✓ à température ambiante dans une *cuve statique* pouvant supporter jusqu'à 2 bars de pression.
- ✓ à basse température en utilisant un *jet moléculaire* pulsé permettant d'atteindre des températures inférieures à 100 K sous une pression résiduel de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr

Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 21. Le faisceau provenant de la chaîne laser est divisé en deux parties par une lame de verre. La partie la plus intense, dont l'intensité peut être ajustée à l'aide d'une lame  $\lambda/2$  suivie d'un polariseur, va servir de pompe. L'autre partie, seulement 2% de l'intensité incidente, est réfléchiée sur la lame de verre séparatrice pour être utilisé en tant que faisceau sonde. Le délai temporel entre ces deux impulsions pompe et sonde est contrôlé par un coin de cube monté sur une plate forme motorisée placé sur le trajet de la sonde. Les deux champs électriques sont polarisés linéairement avec un angle de  $45^\circ$  l'un par rapport à l'autre fixé par les deux polariseurs P1 et P2. Les faisceaux colinéaires sont ensuite focalisés par une lentille pour se croiser avec un petit angle ( $\sim 2^\circ$ ) et interagir dans le milieu gazeux (cuve statique ou jet moléculaire). Selon le choix de lentilles effectué en fonction de la cuve utilisée, la taille du faisceau pompe varie

entre  $30\ \mu\text{m}$  et  $60\ \mu\text{m}$  de rayon au point de focalisation. Le faisceau sonde est légèrement plus grand : de  $50\ \mu\text{m}$  à  $90\ \mu\text{m}$ . A la sortie de la cuve, un troisième polariseur (noté A) est placé avec une orientation à  $90^\circ$  par rapport à la polarisation initiale du faisceau sonde incident tandis que le faisceau pompe est bloqué par un piège à photons (BS). L'information sur la dépolarisation du champ sonde par le milieu anisotrope est fournie par la projection du champ émergent sur la direction de l'analyseur. Le champ signal résultant de cette projection est collecté par un photomultiplicateur relié à une chaîne d'acquisition qui est également utilisée pour commander la ligne à retard au cours de l'expérience.

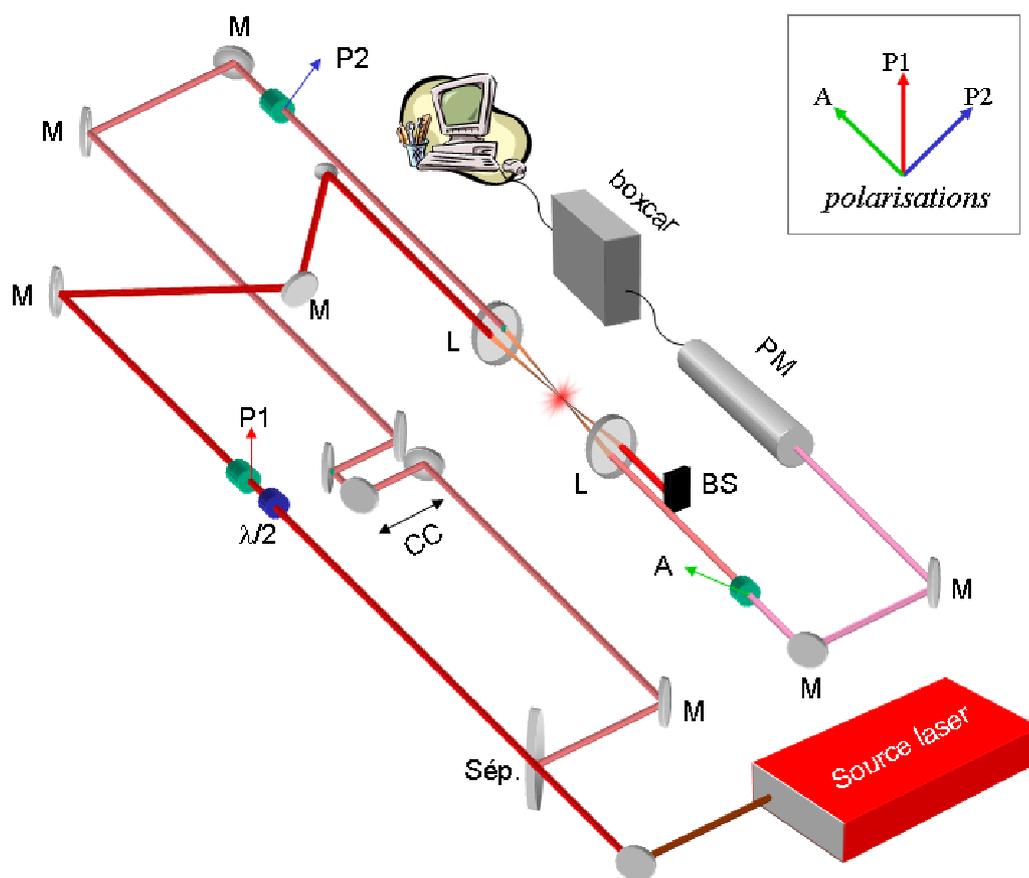


Figure 21: schéma du dispositif expérimental. M : miroirs, Sép. : Séparatrice ; CC : Coin de cube ; L : lentilles ; P1, P2, A, polariseurs, analyseur ;  $\lambda/2$  : lame demi onde ; BS : blocage du faisceau, PM : photomultiplicateur. L'orientation relative des polarisations est rappelée dans le cadre en haut à droite.

## III.2 Résultats

Les expériences ont été effectuées dans  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ . La réponse non linéaire de ces molécules est suffisamment importante pour assurer un bon rapport signal sur bruit et/ou travailler à faible pression si nécessaire. Chaque molécule présente une trace particulière par

la forme et la période de récurrence. Les exemples présentés dans la Figure 22 concernent les molécules utilisées dans le cadre de ce travail. Un commentaire détaillant les paramètres et caractéristiques importants de chacune d'elles est proposé dans la suite.

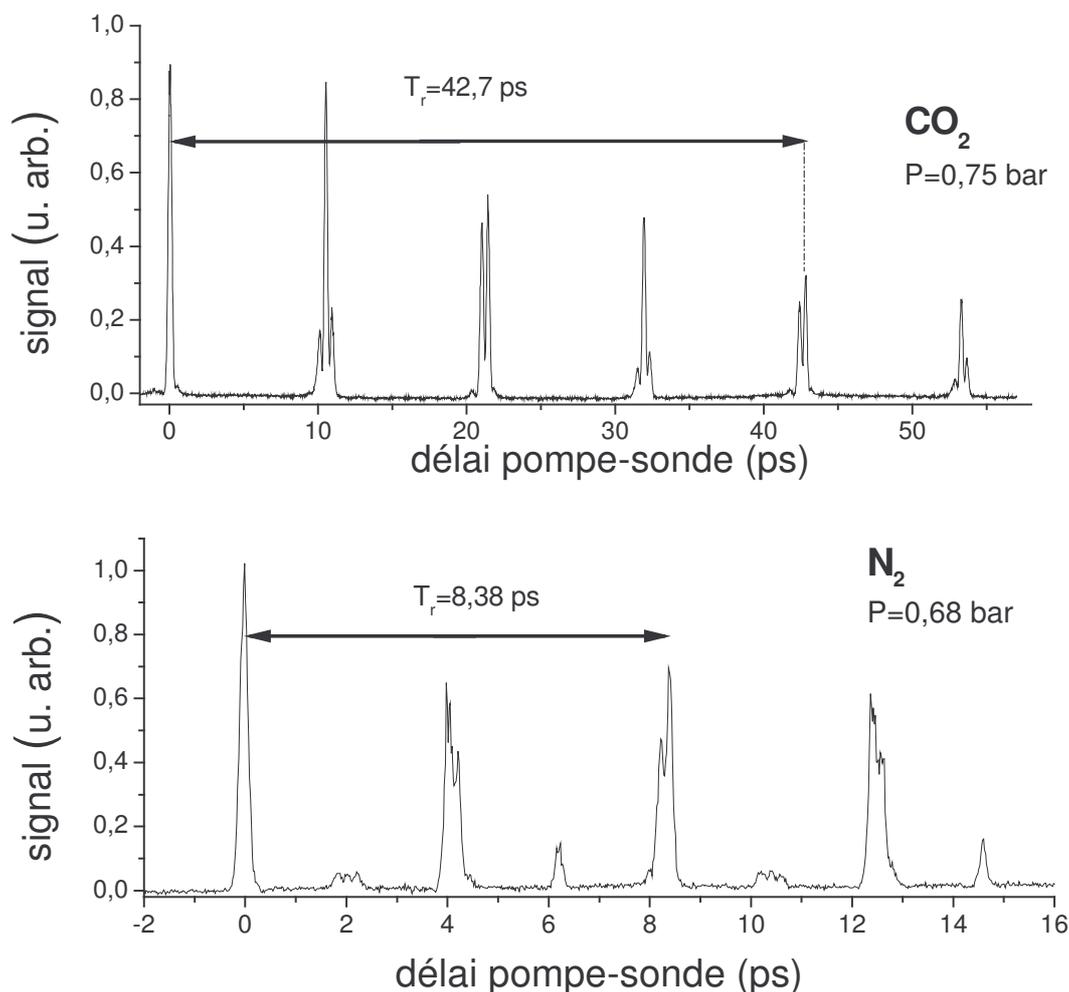


Figure 22 : Traces homodyne typiques présentées pour de faible intensité ( $I < 10$  TW/cm<sup>2</sup>) dans CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> purs. Le signal est, ici, proportionnel à  $\langle \cos^2 \theta \rangle / 3$ .

### La molécule de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>

Comme nous l'avons vu au paragraphe §II.3, la période pour laquelle les transitoires se reproduisent à l'identique dépend de la constante rotationnelle du niveau. Pour CO<sub>2</sub> dans le niveau vibrationnel de base  $\nu=0$ , cette constante vaut  $B_0=0.39$  cm<sup>-1</sup> ce qui correspond à une période complète valant  $T_r=1/2B_0c=42,73$  ps comme on peut le voir sur la Figure 22. La symétrie particulière de cette molécule implique que, dans le niveau vibrationnel de base, seuls les niveaux  $J$  pairs sont peuplés. Il apparaît donc des transitoires de réalignement pour une pseudo-période valant  $T_r/4 \sim 10,6$  ps. Les transitoires espacés de  $T_r/2$  soit 21,2 ps présentent des formes similaires (double pics ou triples pics) mais sont en opposition de

phase. Cet aspect apparaît de manière explicite avec une mesure de type hétérodyne présentée dans la Figure 23. Connaissant le signe de l'oscillateur local<sup>8</sup>, on peut déduire que les pics positifs représentent un alignement des molécules alors les pics négatifs reflètent une délocalisation planaire. On peut préciser que l'alignement maximum est obtenu sur le troisième transitoire situé à 31,8 ps à température ambiante.

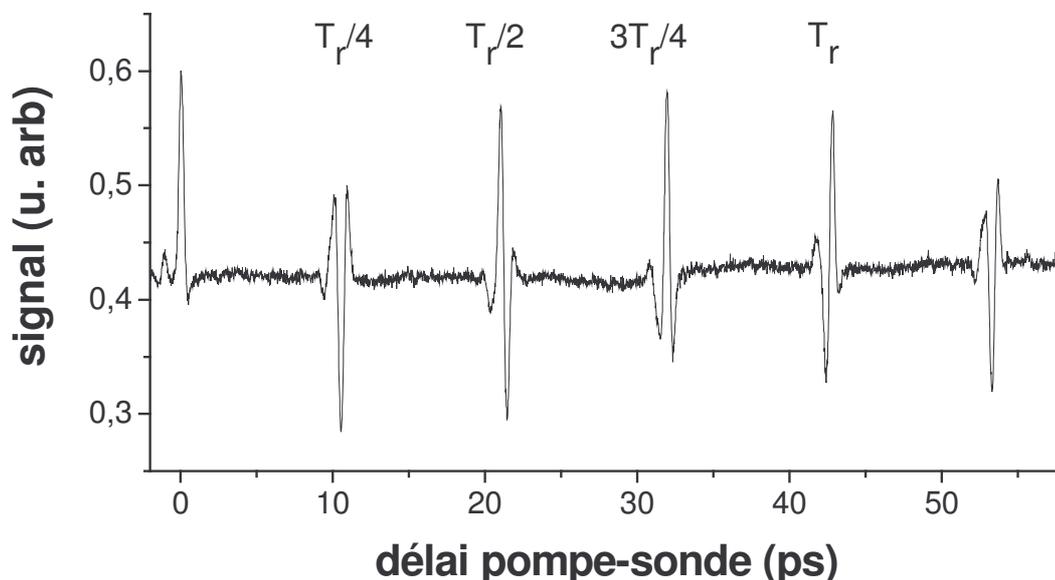


Figure 23 : mesure de type hétérodyne dans  $CO_2$  avec un oscillateur local  $E_{LO}$  positif. La pression est de 340 mBar et l'intensité est fixée à  $5 TW/cm^2$ .

On peut remarquer dans la figure ci-dessus que les transitoires présentent une légère dissymétrie qui tend à s'accroître au temps plus longs. Cette dissymétrie est plus visible sur les triples pics à  $T_r/4$  et  $3T_r/4$  mais peut également être observée sur les autres pics à  $T_r/2$  et  $T_r$  par une acquisition de type homodyne (Figure 22). L'origine de cette dissymétrie provient de la distorsion centrifuge qui vaut  $D_0=1,35 \times 10^{-7} cm^{-1}$  dans le niveau vibrationnel de base de  $CO_2$  et qui se présente comme un terme de correction au rotateur rigide (éq II-2). Les termes de correction d'ordre supérieur peuvent être négligés dans les simulations puisque la modification des pics qu'elles engendrent est inférieure au bruit présent sur les traces expérimentales.

La décroissance observée dans l'exemple présenté sur la Figure 22 est causée par les collisions entre les molécules qui tend à détruire la cohérence du système. Ce comportement peut être pris en compte dans les simulations par une décroissance exponentielle incluant la

<sup>8</sup> Le pic inertiel (à  $t=0$ ) suit le signe de l'oscillateur local ce qui permet de déterminer rapidement ce paramètre. Dans le cas où celui-ci est négatif, tous les pics sont inversés et leur assignation est forcément modifiée en conséquence : pics négatifs  $\Leftrightarrow$  alignement, pics positifs  $\Leftrightarrow$  délocalisation planaire

pression et la largeur de raies collisionnelles  $\gamma_J$  des états rotationnels<sup>9</sup>. Dans le cas présent, l'effet des collisions sur une période  $T_r$  devient assez faible pour des pressions inférieures à 200 mBar, pressions auxquelles nous travaillons généralement pour faciliter l'ajustement des simulations sur l'expérience et éviter certains effets supplémentaires qui peuvent apparaître aux plus fortes pressions.

### **La molécule de diazote N<sub>2</sub>**

La trace effectuée dans N<sub>2</sub> est assez différente de celle avec CO<sub>2</sub>. Tout d'abord, la constante rotationnelle vaut  $B_0 = 1,989 \text{ cm}^{-1}$  soit une période totale de 8,38 ps. La largeur de raie collisionnelle est également plus faible ce qui entraîne une décroissance du signal plus lente que pour CO<sub>2</sub>. Cette caractéristique, combinée à une période de réalignement relativement courte, aboutit à une dépendance à la pression de N<sub>2</sub> assez peu marquée. Comme on peut le voir sur la figure 22, la décroissance du signal sur une période est presque nulle malgré une pression comparable à CO<sub>2</sub>. En revanche, la réponse non linéaire de N<sub>2</sub> étant plus faible que dans CO<sub>2</sub>, il est souvent nécessaire de travailler à des pressions plus importantes pour compenser ce handicap et améliorer le rapport signal sur bruit.

La trace observée sur la figure 22 présente une succession de petits et de grands pics spécifiques au cas de N<sub>2</sub>. Cette particularité s'explique par la participation de deux paquets d'ondes que l'on peut distinguer simplement en J pairs et en J impairs. En effet, dans N<sub>2</sub>, tous les états sont peuplés. Cependant, le poids statistique dû à la dégénérescence de spin nucléaire est différente selon que J est pair ou impair (respectivement 6 et 3). Les populations des états rotationnels s'en trouvent affectées de telle sorte que les J impairs sont deux fois moins peuplés que les J pairs comme on le présente sur la Figure 24. On obtient, au final, deux paquets d'ondes d'amplitudes différentes qui vont participer au signal au cours du temps. Ces différentes contributions sont à l'origine de la succession de petits et de grands pics sur le signal de biréfringence homodyne de N<sub>2</sub>. A titre indicatif, cette particularité peut être exploitée, par l'excitation indépendante des deux paquets d'ondes cités, afin de contrôler le réalignement des molécules [84].

<sup>9</sup> La largeur de raies collisionnelle varie avec J (entre 116 et 70  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  pour J=0 à J=60 respectivement pour CO<sub>2</sub>) [75] et dépend des molécules qui participent aux collisions. En pratique, on prend une largeur de raie moyenne correspondant à la valeur  $\gamma_J$  de l'état le plus peuplé (J=18 dans CO<sub>2</sub> à température ambiante donnant une largeur de raies  $\gamma_J=105 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ).

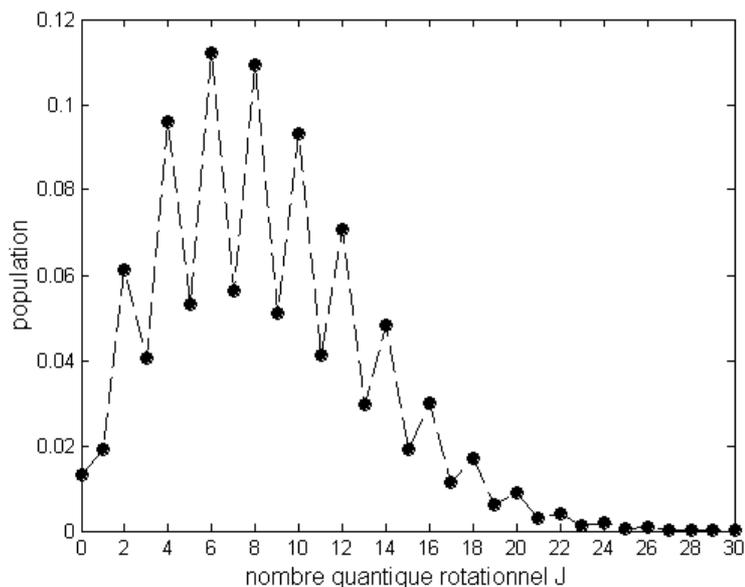


Figure 24 : Population normalisée des états rotationnels à température ambiante dans  $N_2$

Le Tableau 2 regroupe les principales caractéristiques des molécules nécessaires pour la résolution de l'équation de Schrödinger et l'ajustement sur les traces expérimentales. La période dépend directement de la constante rotationnelle de la molécule. La distorsion centrifuge induit une petite déformation des pics plus visible aux temps longs. L'amplitude de la réponse rotationnelle dépend principalement de la polarisabilité des molécules qui est, comme on le voit, plus importante dans  $CO_2$  que dans  $N_2$ . Enfin, la largeur de raie collisionnelle peut être nécessaire pour ajuster les expériences en tenant compte de la perte de cohérence du système due aux collisions entre les molécules.

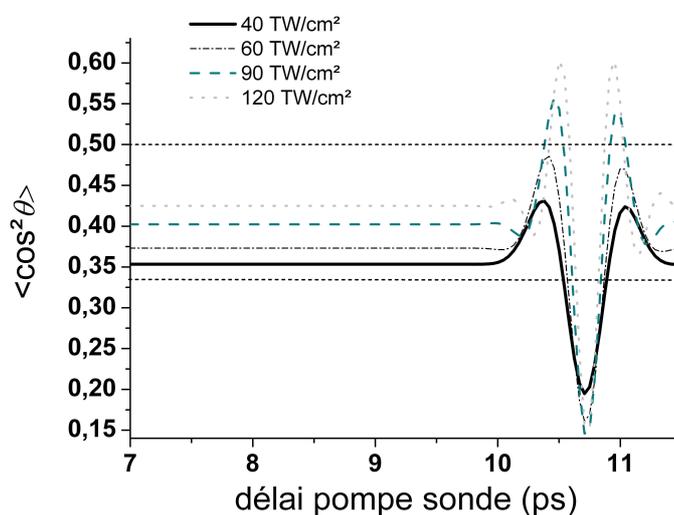
	$CO_2$	$N_2$
Constante rotationnelle $B_0$ ( $cm^{-1}$ )	0,3902	1,989
Distorsion centrifuge $D_0$ ( $cm^{-1}$ )	$1,35 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-6}$
Période complète $T_r$ (ps)	42,7	8,38
Polarisabilité $\Delta\alpha$ ( $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$ )	$2,52 \times 10^{-40}$	$0,754 \times 10^{-40}$
Largeur de raie collisionnelle ( $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$ )	$\gamma_{CO_2-CO_2} = 0,105$	$\gamma_{N_2-N_2} = 0,045$

Tableau 2 : Récapitulatif des principales valeurs concernant  $CO_2$  et  $N_2$

## III.2.1 Mesures non calibrées

### III.2.1.1 *Evolution qualitative*

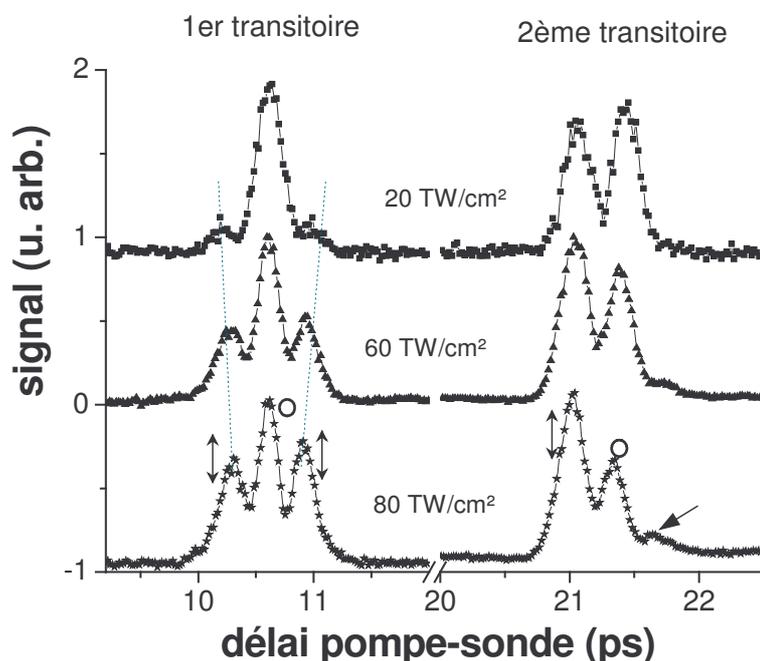
Deux indicateurs permettent d'analyser l'évolution de l'alignement en fonction de l'intensité. Le premier d'entre eux, et le plus visible à température ambiante, est la légère *augmentation de la ligne de base* qu'on interprète comme un *alignement permanent*. Cette augmentation reflète le décalage des populations vers les  $J$  élevés (cf. § II.3). On peut préciser qu'une baisse de la température favorise ce phénomène [19] et il est préférable de travailler à basse température pour atteindre les taux d'alignements les plus élevés comme nous le verrons plus loin.



**Figure 25 :** Simulations pour  $\text{CO}_2$  montrant l'augmentation de la ligne de base en fonction de l'intensité. La forme des transitoires reste quasiment inchangée mis à part l'amplitude. Les deux traits en pointillés indiquent les deux extrêmes de l'alignement permanent :  $1/3$  à intensité faible et  $1/2$  à très forte intensité.

La Figure 25 montre principalement l'augmentation de l'alignement permanent en fonction de l'intensité. Cet exemple théorique concerne  $\text{CO}_2$  à température ambiante. On peut remarquer que, malgré une nette augmentation de l'amplitude des pics et une diminution de leur largeur (qui sera commentée plus loin), la forme reste fondamentalement la même quelque soit l'intensité. Puisque *l'amplitude* du signal est relative (dépendant de l'efficacité de détection, du volume d'interaction, de la tension d'alimentation du détecteur etc...), il est délicat d'extraire une valeur absolue de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  de cette information expérimentale. En revanche, on observe très facilement la conséquence de l'augmentation

de l'alignement permanent sur la forme des transitoires dans une mesure de type homodyne. Cet effet est montré sur la Figure 26 pour les deux premiers transitoires de  $\text{CO}_2$ .



*Figure 26 : Illustration de la modification de la forme des transitoires lorsque l'intensité augmente. Cet exemple expérimental ne représente que les deux premiers transitoires de  $\text{CO}_2$ . Le principe est identique pour les transitoires suivants ainsi que dans  $\text{N}_2$ . On peut également remarquer une très faible diminution de la largeur des transitoires qui peut s'expliquer par l'augmentation du nombre d'états  $J$  peuplés. Les doubles flèches ajoutées sur la dernière courbe (80  $\text{TW}/\text{cm}^2$ ) indiquent que les pics correspondent à un alignement des molécules alors que les cercles indiquent une délocalisation planaire.*

Comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, l'augmentation de l'alignement permanent se traduit, dans une mesure homodyne, par une modification de la hauteur relative des pics. Pour le premier transitoire, représenté ici dans  $\text{CO}_2$ , les deux pics latéraux, initialement faibles, ont tendance à grandir jusqu'à atteindre une amplitude comparable au pic central correspondant à une délocalisation planaire (fig. 23 et 25). Le deuxième transitoire, situé à 21,2 ps, présente une transformation similaire avec l'augmentation de l'intensité. Ce transitoire est constitué de deux pics qui, à faible intensité, ont quasiment la même amplitude. Lorsque l'intensité de la pompe augmente, le second pic, correspondant à une délocalisation, diminue pour devenir très inférieur au premier pic d'alignement. Aux très fortes intensités, le second pic peut aller jusqu'à disparaître entièrement pour laisser la place à un troisième pic que l'on voit apparaître faiblement à 80  $\text{TW}/\text{cm}^2$  (pointé par une flèche sur la figure 26). De manière générale, les transitoires évoluent tous selon le même procédé, à savoir que les pics correspondant à un alignement des molécules ont tendance à grandir alors que ceux correspondant à une délocalisation planaire semblent diminuer

(relativement aux premiers). Cette évolution permet d'identifier le degré d'alignement en comparant la forme expérimentale des transitoires aux solutions de l'équation de Schrödinger. Rappelons que le signal est, ici, proportionnel à  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)^2$ . Il faut, par la suite, extraire la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  du calcul pour obtenir une valeur de l'alignement des molécules.

Un *deuxième élément* de comparaison avec la théorie, beaucoup moins visible mais néanmoins présent, peut permettre d'extraire une valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Il s'agit de la *largeur des transitoires*. Puisque le signal peut s'écrire comme une somme de cosinus alors plus le nombre d'éléments dans cette somme est important, plus les transitoires seront fins. Ainsi, une intensité plus forte, couplant plus d'états entre eux, génère des transitoires plus fins. Cet effet peut se voir à température ambiante sur les figures 25 et 26 bien que ce soit plus évident à basse température. Cette caractéristique permet principalement de confirmer la première méthode qui consiste à ajuster la forme des transitoires.

Nous avons donc deux éléments qui nous permettent de calibrer les résultats expérimentaux à partir du calcul numérique. Les expériences ont été effectuées à température ambiante dans une cuve statique pour des pressions allant de 100 mBar à 1 Bar et à basse température à l'aide d'un jet moléculaire permettant d'atteindre des températures inférieures à 100 K. Les résultats de ces expériences ainsi que les ajustements correspondants sont consignés dans les paragraphes suivants.

### III.2.1.2 Température ambiante

Seuls deux paramètres sont utilisés pour ajuster les simulations : un coefficient de normalisation et l'intensité effective choisie proche de l'intensité moyenne estimée. La pression, précisément mesurée, peut également être prise en compte dans la simulation pour reproduire la décohérence due aux collisions si nécessaire. Le signal enregistré au temps  $t=0$  n'est pas pris en compte pour l'ajustement puisqu'il provient de la réponse électronique (quasi instantanée) combinée à la réponse rotationnelle (légèrement retardée) des molécules. La résolution temporelle, dépendant de la durée de l'impulsion sonde, induit une convolution du signal qui unit ces deux contributions dans un pic unique.

La Figure 27 montre le signal de polarisation effectué à 13 TW/cm<sup>2</sup> et à 400 mbar. A cette pression, l'effet des collisions, encore important, est pris en compte dans le calcul. En normalisant l'amplitude du signal sur la simulation, on peut reproduire l'expérience avec un accord tout à fait satisfaisant. L'intensité employée dans le calcul ne prend pas en compte le volume d'interaction. De ce fait, l'intensité effective est proche et inférieure à l'intensité

moyenne mesurée. Pour la figure 27, le meilleur accord sur la forme des transitoires est obtenu pour une intensité effective de  $8 \text{ TW/cm}^2$  au lieu de  $13 \text{ TW/cm}^2$  mesurée expérimentalement. Intégrer sur le volume d'interaction conduirait à utiliser une intensité théorique proche de l'intensité crête expérimentale.

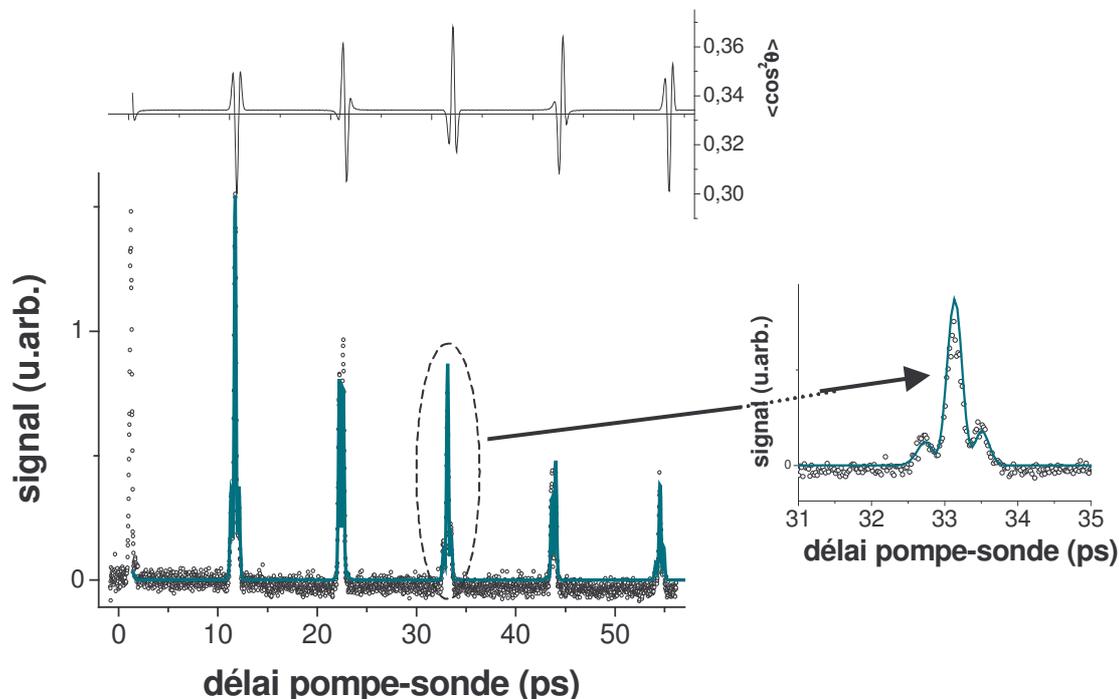


Figure 27: Signal de biréfringence à température ambiante dans  $\text{CO}_2$  pour une intensité expérimentale moyenne de  $13 \text{ TW/cm}^2$  (cercles). Le calcul (traits pleins) est effectué avec une intensité de  $8 \text{ TW/cm}^2$  et une pression de 400 mbar. Le troisième transitoire, reproduit à droite, montre l'accord entre expérience et théorie. La valeur correspondante de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est présentée en haut.

Lorsque l'ajustement est satisfaisant, on peut extraire la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  à partir du calcul et ainsi quantifier la valeur de l'alignement des molécules. Le résultat est présenté sur la figure 27 en haut. Le meilleur alignement est obtenu pour le troisième transitoire situé, pour  $\text{CO}_2$ , à 31,2 ps. Celui-ci est repris à droite dans la figure 27. Dans ce cas, l'alignement atteint ne vaut que 0,37 ce qui est relativement modeste. Pour obtenir un alignement plus important, il est nécessaire d'augmenter l'intensité de la pompe. Les résultats sont exposés sur les figures 28 et 29. Pour simplifier l'ajustement et diminuer l'effet de la pression, ces mesures ont été effectuées à 150 mbar lorsque l'effet des collisions devient négligeable. Il n'y a alors quasiment plus de décroissance du signal sur la période de rotation des molécules.

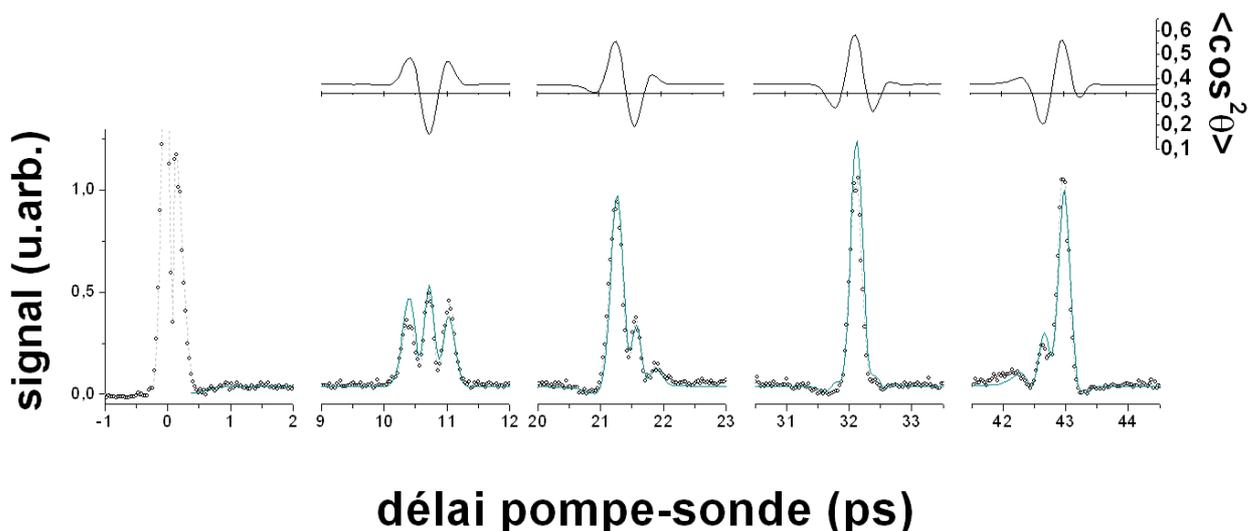


Figure 28 : Comme figure 27 avec les conditions suivantes : intensité expérimentale moyenne :  $74 \text{ TW/cm}^2$ , intensité théorique :  $60 \text{ TW/cm}^2$ , pression : 150 mbar. L'expérience est tracée par des cercles, le calcul est en trait continu.

La figure ci-dessus montre les résultats pour une intensité expérimentale de  $74 \text{ TW/cm}^2$ . Les quatre premiers transitoires sont présentés ainsi que le pic inertiel (délai 0). Le détecteur est saturé sur ce pic car la contribution électronique augmente de manière abrupte. On peut également remarquer l'apparition du fond continu différent de 0 après le pic inertiel dévoilant l'alignement permanent. De même qu'à faible intensité, le meilleur accord est obtenu pour une intensité théorique de  $60 \text{ TW/cm}^2$ , légèrement inférieure à l'intensité moyenne mesurée. La valeur maximale de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  correspondant est de 0,57 sur le troisième transitoire (31,7 ps). La valeur minimale de l'alignement est obtenue sur le pic central du premier transitoire (à  $T_r/4 = 10,7 \text{ ps}$ ) qui affiche un minimum valant  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,17$  qui indique que les molécules sont situées dans le plan perpendiculaire à la polarisation de la pompe.

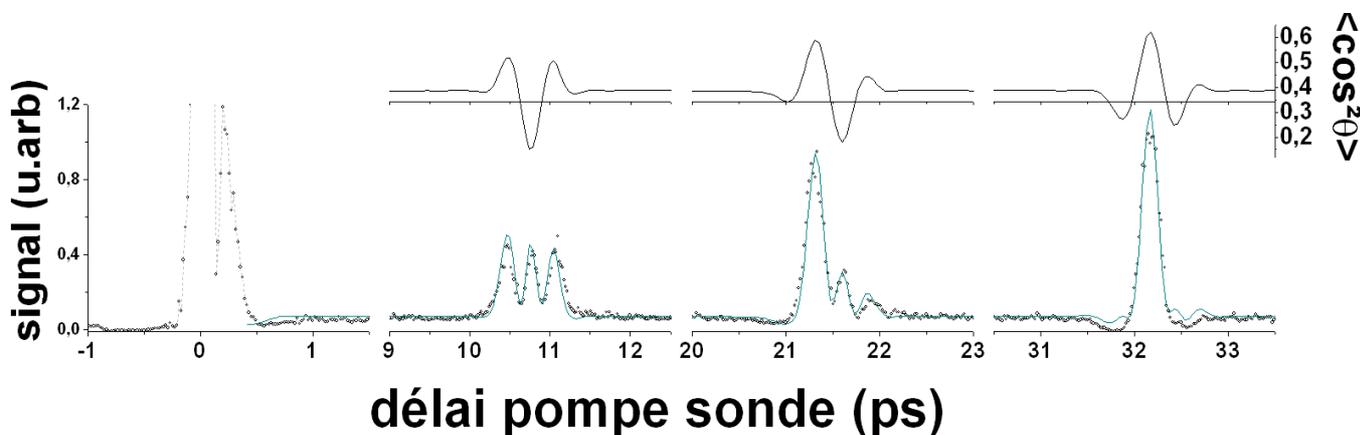


Figure 29 : Comme figure 27 avec les conditions suivantes : intensité expérimentale moyenne :  $120 \text{ TW/cm}^2$  ; intensité théorique :  $75 \text{ TW/cm}^2$ , pression : 150 mbar.

De la même manière, la figure 29 montre les trois premiers transitoires dans CO<sub>2</sub> pour une intensité expérimentale moyenne de 120 TW/cm<sup>2</sup>. On peut y voir la saturation du détecteur lors du pic inertiel, la légère augmentation du fond continu aux délais positifs indiquant un alignement permanent et la déformation très prononcée des transitoires. L'accord est obtenu pour une intensité théorique de 75 TW/cm<sup>2</sup>. A cette intensité, le  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  vaut 0,14 sur le premier transitoire (délocalisation planaire) et 0,62 sur le troisième transitoire (alignement). Les expériences effectuées à une intensité supérieure à 120 TW/cm<sup>2</sup> n'ont pas montré de modifications supplémentaires de la forme des transitoires ce qui indique qu'il n'est plus possible d'améliorer l'alignement. Cette saturation est illustrée sur la figure 30 où l'intensité effective qui permet de reproduire au mieux la forme des transitoires est tracée en fonction de l'intensité moyenne estimée. Concernant l'intensité effective, on peut préciser qu'elle ne prend pas en compte le profil spatial de l'impulsion pompe mais seulement son profil temporel. De ce fait, la valeur de l'alignement n'est pas clairement définie. Cependant, les comparaisons entre la théorie et l'expérience fournissent des valeurs (pour l'intensité effective) très proches de l'intensité moyenne estimée. Pour cette raison, la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  extraite des calculs est interprétée comme un alignement moyen sur le volume sondé. Ce manque d'information sur le volume explique également le léger écart entre l'intensité effective et l'intensité mesurée, le rapport  $I_{mes}/I_{eff}$  valant 0,7 déterminé sur la partie linéaire de la figure 30. A partir de cette figure, on peut clairement constater le début d'une saturation pour une intensité proche de 100 TW/cm<sup>2</sup>, qui correspond à une intensité crête au centre du faisceau de 200 TW/cm<sup>2</sup> environ. Cette valeur est très proche de l'intensité de saturation de l'ionisation qui intervient à 240 TW/cm<sup>2</sup> (pour une durée d'impulsion de 30 fs) [85]. Le processus d'ionisation est donc rapidement saturé au centre du faisceau ce qui a pour conséquence de détruire les molécules neutres participant au signal. Cependant, les molécules alentours, qui subissent une intensité moins forte, continuent à contribuer au signal de biréfringence tant qu'elles ne sont pas ionisées. Malgré tout, l'alignement global des molécules n'est pas amélioré et la structure des transitoires n'est plus sensible aux variations de l'intensité lumineuse. A mesure que l'intensité augmente, le volume affecté par l'ionisation augmente jusqu'à concerner tout le volume observé par l'impulsion sonde. En principe, à partir de ce moment, seules les molécules ionisées pourraient être alignées et participer au signal. Ce régime n'a pas été atteint expérimentalement et nous n'avons pas observé de saturation de l'amplitude du signal

jusqu'à  $220 \text{ TW/cm}^2$ . Ceci indique que le volume de la sonde n'a pas été saturé par des ions<sup>10</sup> (ou molécules ionisées). Le fait qu'aucune signature provenant de molécules ioniques (caractérisée par une période de réalignement différente) n'ait été observée renforce cet argument.

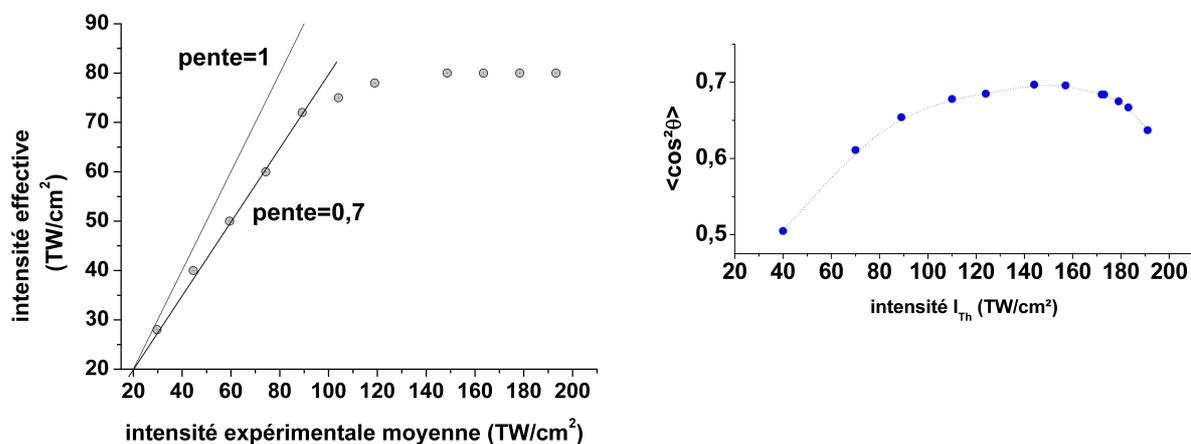


Figure 30: (à gauche) Saturation expérimentale de l'alignement des molécules. La droite de pente 1 indique le cas qui pourrait être atteint en prenant en compte le volume d'interaction. (à droite) Saturation théorique de l'alignement en fonction de l'intensité crête. Ceci peut encore être comparé à la saturation de l'ionisation des molécules en régime femtoseconde [85]

Le meilleur alignement des molécules qu'on puisse obtenir est donc limité, à température ambiante, principalement par l'ionisation des molécules. L'intensité théorique maximale atteinte par les ajustements vaut  $80 \text{ TW/cm}^2$ . Les calculs numériques ont permis de déterminer une valeur maximale de l'alignement proche de  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,64$ . On peut également extraire les nouvelles populations après le passage de l'impulsion pompe afin d'observer le décalage effectif des populations vers les états rotationnels  $J$  plus élevés. Le résultat pour  $\text{CO}_2$  est présenté sur la Figure 31. On peut voir qu'initialement (ronds), l'état le plus peuplé est l'état  $J=16$ . Après l'impulsion (triangles), l'état le plus peuplé devient  $J=22$ . On peut également remarquer que l'état  $J$  le plus élevé reste proche de  $J=70$  ce qui indique que le décalage de la population est très faible pour les  $J$  élevés. Le couplage entre les niveaux rotationnels est alors trop faible et l'amélioration de l'alignement devient très difficile. Le décalage des populations vers les états  $J$  plus élevés, à l'origine de l'alignement des molécules, est donc encore relativement modéré malgré une intensité lumineuse déjà très importante.

<sup>10</sup> Pour cette expérience en cuve statique, les lentilles utilisées pour focaliser les faisceaux pompe et sonde ont une focal de 175 mm. La mesure du foyer permet de déterminer un rayon de  $30 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$  pour la pompe et la sonde respectivement.

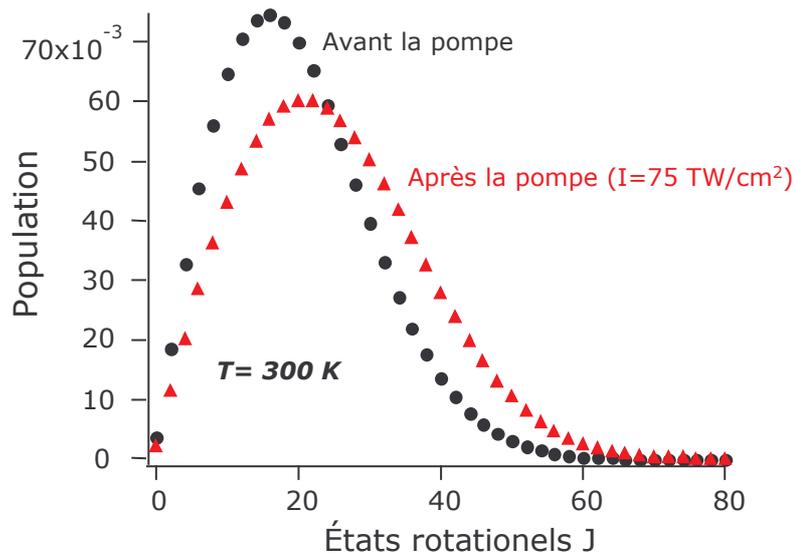


Figure 31 : Populations des états rotationnels de  $\text{CO}_2$  avant et après le passage de l'impulsion pompe à 300 K

Rappelons que pour calculer la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , nous effectuons une moyenne sur les états rotationnels thermiquement peuplés. Puisque ces états excités thermiquement ne sont pas reliés de manière cohérente, la procédure de moyennage a tendance à modérer la localisation des molécules. Une température plus faible doit donc aboutir à un meilleur alignement puisque beaucoup moins d'états rotationnels sont peuplés au départ. Cette proposition est vérifiée dans le paragraphe suivant.

### III.2.1.3 Basse température

Afin d'atteindre les plus basses températures possibles, nous avons utilisé un jet supersonique. Le principe général de ce type de dispositif consiste à mettre en communication deux réservoirs : l'un maintenu à une pression  $P_0$  relativement élevée, l'autre restant maintenu à une pression  $P_1$  plus faible par un système de pompage. Un orifice de diamètre  $D$  fait la liaison entre les deux enceintes. Sous certaines conditions, le gaz subit une détente adiabatique en passant dans la cellule à basse pression (appelée chambre de détente) qui aboutit à un jet supersonique très ordonné c'est-à-dire que les molécules possèdent approximativement la même vitesse et la même direction. Cela a pour effet d'abaisser la température au sein du jet de molécules. Nous utilisons au laboratoire un jet pulsé (commandé par une valve magnétique) fonctionnant à 20 Hz synchronisé avec la source laser. La pression résiduelle dans la chambre de détente est maintenue inférieure à  $10^{-4}$  Torr par une turbopompe alors que la pression amont dans la chambre génératrice est de 7 bar quelque soit le gaz utilisé. L'orifice de liaison entre les deux enceintes (ou tuyère) a un

diamètre de 0,5 mm. La durée du pulse de gaz est de quelques dizaines de microsecondes. Sous ces conditions, la température baisse très vite à mesure que le gaz s'éloigne de la tuyère. En contrepartie, la densité du gaz, elle, diminue très rapidement. Une distance de 4 mm à partir de la tuyère suffit pour que le signal soit noyé dans le bruit. Il a donc fallu effectuer les mesures à une distance de 1,5 mm de l'orifice. En considérant une expansion isentropique du gaz, le calcul permet d'estimer une température rotationnelle de 60 K et une densité de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans le cas présent, nous avons utilisé une détection hétérodyne, ceci ayant été dicté par les conditions expérimentales. En effet, les importantes contraintes mécaniques imposées aux hublots par la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule induisent une biréfringence dans le verre à l'origine de la présence d'un oscillateur local (Eq III-10). Dans certaines limites, cette biréfringence peut être compensée par une lame de phase insérée dans le trajet optique de l'impulsion sonde à la sortie de la cellule (cf § III.1.2.3) comme c'est le cas dans la cuve statique utilisée à température ambiante. Ici, l'épaisseur importante des hublots et les fortes contraintes appliquées n'autorisent pas une compensation correcte de la biréfringence. C'est pourquoi les traces présentées sont toutes hétérodynes. Rappelons que dans ce cas, le signal obtenu est proportionnel à  $\left[ \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} + C \right]^2$ . La constante C est un paramètre ajusté principalement sur la valeur moyenne du signal. Ce paramètre n'affecte que les amplitudes relatives des pics et des creux et laisse inchangée la largeur des transitoires. C'est donc sur ce dernier élément que l'ajustement de l'intensité effective est effectué. La température est fixée à 60 K en accord avec le calcul considérant une expansion isentropique comme mentionné plus haut. Les figures 32 (a) et (b) montrent les acquisitions effectuées dans l'azote à basse température avec le résultat des ajustements numériques.

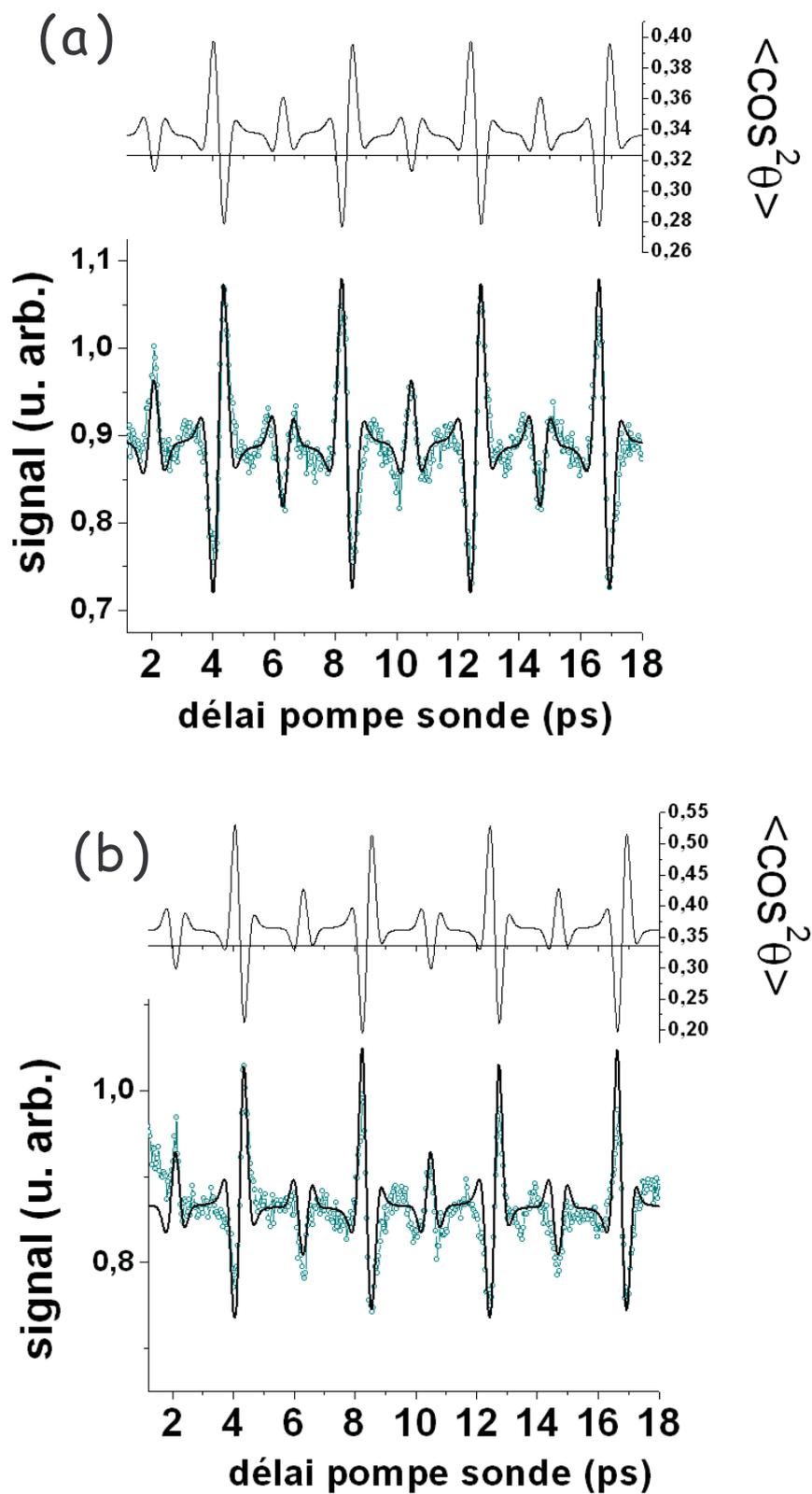


Figure 32 : Signal hétérodyne à basse température dans l'azote  $N_2$  pur (pointillés). Ajustement en trait plein. La simulation est effectuée à 60 K pour une intensité effective (a) :  $I = 10 \text{ TW/cm}^2$  et (b)  $I = 30 \text{ TW/cm}^2$ .

Dans l'exemple présenté, la constante  $C$  est négative d'où l'inversion des pics et des creux par rapport à la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Ainsi, les pics correspondent à une délocalisation planaire tandis que les creux représentent l'alignement des molécules. Le bruit important présent sur les acquisitions s'explique par la densité très faible de molécules dans le jet moléculaire. Cet inconvénient est d'autant plus présent dans  $N_2$  du fait de la réponse rotationnelle assez faible de cette molécule. Malgré cela, l'alignement augmente très rapidement entre 10 et 30  $TW/cm^2$  en passant de  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,40$  au maximum à  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,53$  à 30  $TW/cm^2$ .

Le même comportement se présente pour les acquisitions effectuées dans  $CO_2$ . Celles ci sont présentées sur la Figure 33. Seuls les deux premiers transitoires y figurent pour des raisons de stabilité du laser et du jet moléculaire. Ici encore, la constante  $C$  utilisée pour reproduire la biréfringence des hublots est négative et le bruit est relativement important. En principe, l'alignement obtenu dans  $CO_2$  est plus important que dans  $N_2$  en raison d'une anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$  plus importante. Ainsi, on atteint  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,54$  à  $\tau = 21$  ps pour une intensité effective de 20  $TW/cm^2$  (fig. 33 (a)). En augmentant l'intensité, on atteint  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,67$  sur le deuxième transitoire (fig. 33 (b)) pour une intensité de 40  $TW/cm^2$ . Ces chiffres sont à comparer avec ceux obtenus à température ambiante où l'alignement maximum était de 0,65 pour une intensité effective de 72  $TW/cm^2$ . L'alignement est donc meilleur à 60 K malgré une intensité lumineuse plus faible. On peut également remarquer que l'alignement permanent devient très important sur la figure 33 (b), la ligne de base de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  atteignant 0,4. C'est le signe que les populations sont très fortement décalées vers les niveaux  $J$  plus élevés. Cette évolution est illustrée sur la Figure 34.

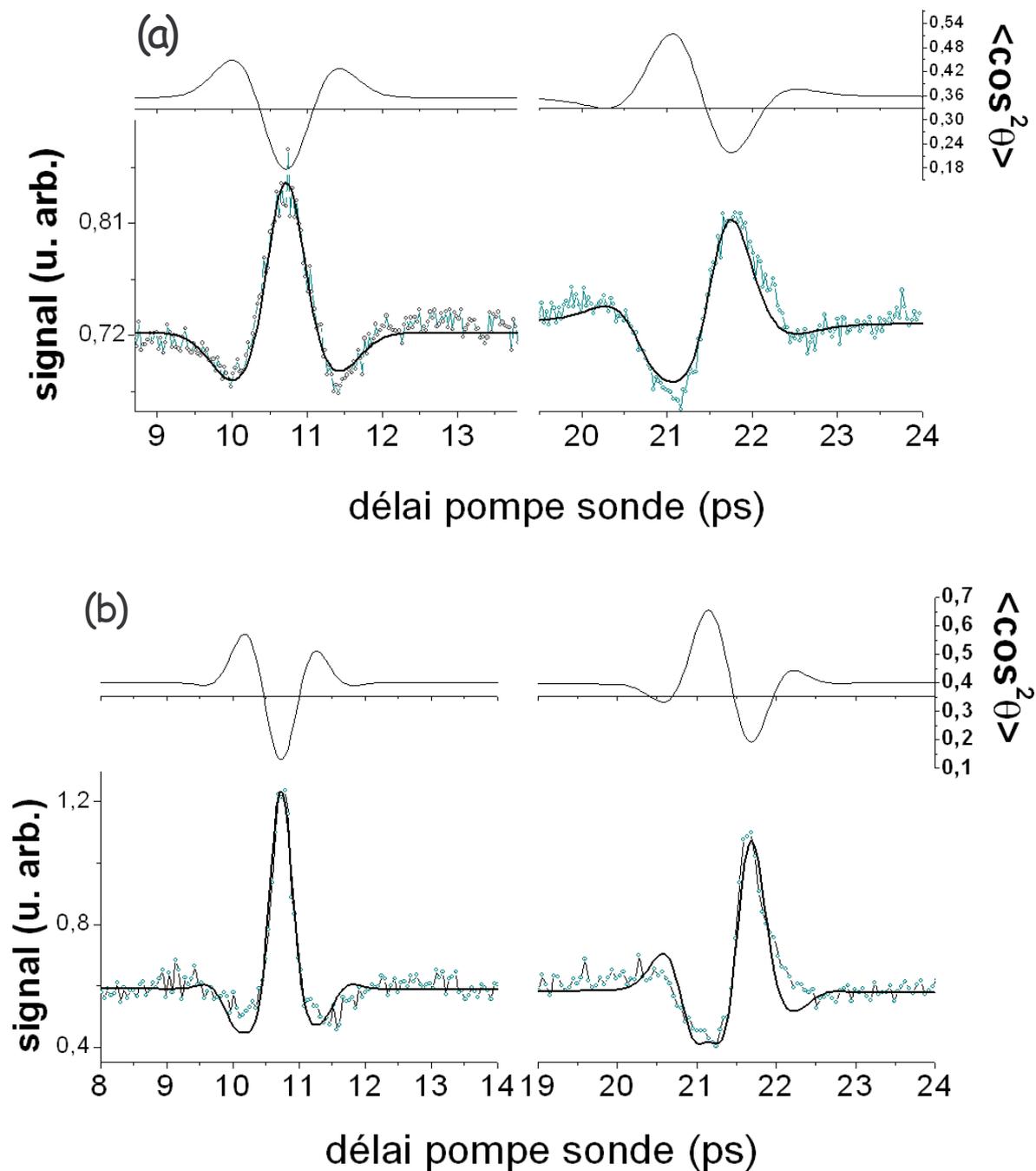


Figure 33: Signal hétérodyne (pointillés) en fonction du temps dans  $\text{CO}_2$ . le calcul numérique (trait plein) est effectué à 60K et une intensité effective (a)  $I=20 \text{ TW/cm}^2$  et (b)  $I=40 \text{ TW/cm}^2$ .

A 60K, les états rotationnels de  $\text{CO}_2$  ne sont initialement peuplés que jusqu'à  $J=26$  environ. Dans ce cas, le couplage peut être beaucoup plus important et engendrer un pompage rotationnel bien meilleur. Dans l'exemple présenté sur la Figure 34, la population est maximale pour  $J=6$  avant le passage de l'impulsion et passe à  $J=14$  après une impulsion

de 100 fs à 50 TW/cm<sup>2</sup>. On peut également remarquer que l'état rotationnel le plus élevé passe de  $J=26$  à  $J=36$  ce qui explique la diminution visible de la largeur des transitoires.

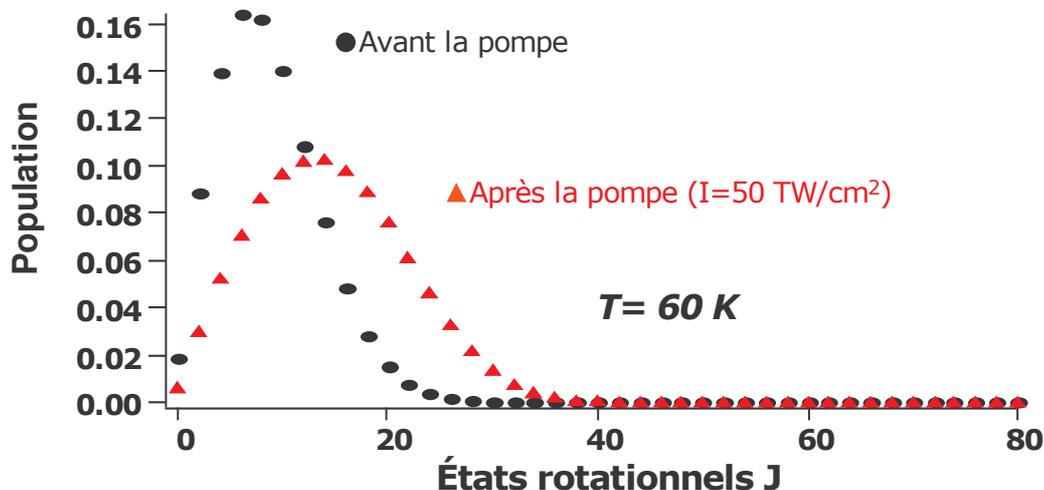


Figure 34 : populations des états rotationnels à 60 K avant et après l'impulsion pour une intensité de 50 TW/cm<sup>2</sup>

En améliorant encore le refroidissement, un alignement plus important pourrait être obtenu bien que l'observation expérimentale n'ait pas pu être effectuée par cette technique de polarisation en raison d'une densité de gaz beaucoup trop faible dans le jet moléculaire. La Figure 35 illustre le signal qui aurait pu être obtenu à 2K pour une intensité de 50 TW/cm<sup>2</sup>. La population passe de  $J=0$  à  $J=18$  et on atteint ainsi un alignement maximum de  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,86$ .

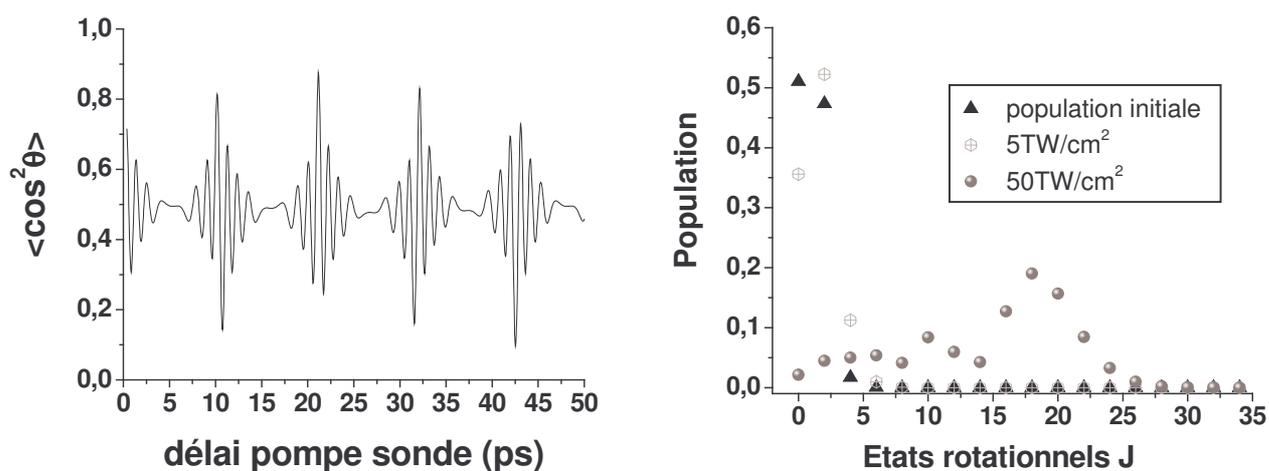


Figure 35 : (gauche) Simulation à 2K dans CO<sub>2</sub> pour une intensité de 50 TW/cm<sup>2</sup>. (droite) Populations avant et après l'impulsion à 2K.

On peut préciser qu'un pompage rotationnel plus important n'améliorerait pas forcément l'alignement puisque certaines études théoriques [24] montrent que l'alignement

maximum sature autour de 0,9 (à 0 K) si on n'emploie qu'une seule impulsion. Cette valeur limite diminue avec l'augmentation de la température et tombe à 0,7 à température ambiante. A partir de là, l'amélioration de l'alignement passe par l'utilisation d'un train d'impulsions ultracourtes permettant d'atteindre un degré d'alignement supérieur à 0,9 [24, 27].

### III.2.2 Mesures calibrées

Dans la partie précédente, l'alignement des molécules est quantifié par le biais de l'ajustement d'une simulation sur la forme des transitoires observés. C'est la méthode la plus couramment employée. L'amplitude du signal étant ajusté à l'aide d'un facteur d'échelle arbitraire, aucune information ne peut en être extraite. Dans ce paragraphe, nous voulons vérifier la possibilité de mesurer directement la valeur de l'alignement à partir de l'amplitude du signal fournit par le détecteur.

#### III.2.2.1 Utilisation de l'argon pour calibrer le signal de biréfringence

Un certain nombre de mesures préliminaires sont nécessaires à la quantification de l'alignement moléculaire proprement dit. La première d'entre elles concerne tout naturellement le détecteur (photomultiplicateur) dont la réponse dépend directement de la tension d'alimentation appliquée à ses bornes.

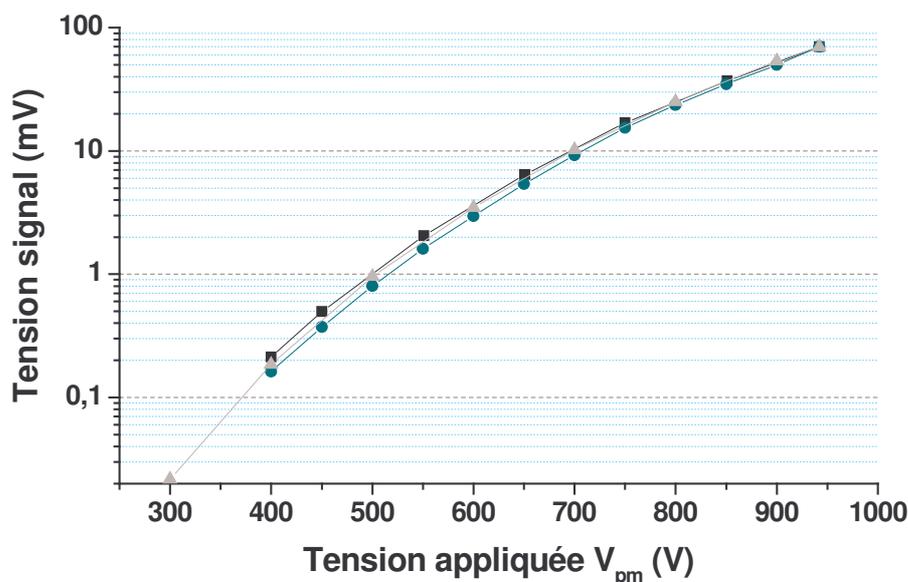


Figure 36 : Courbe de réponse du détecteur en fonction de la tension appliquée

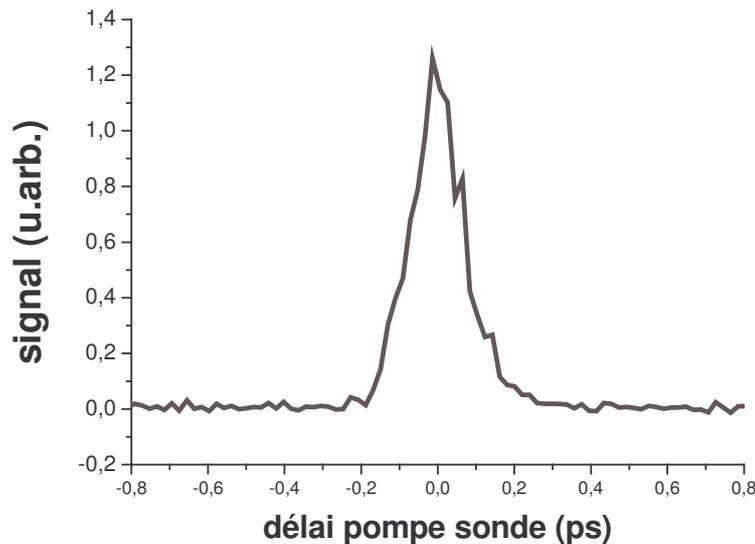
On peut, à partir de la figure 36, comparer l'amplitude des signaux sur une très large plage d'intensité. La seconde étape consiste à calibrer le signal en terme de biréfringence. En effet, on a vu que le dispositif utilisé dans cette expérience fournit un signal proportionnel à  $\Delta n^2$  ce qui peut s'écrire

$$S(t) = \kappa(\Delta n(t))^2 \quad (\text{III-15})$$

où  $\kappa$  est un facteur de proportionnalité qui rend compte des paramètres expérimentaux tels que l'intensité de l'impulsion sonde, de la géométrie des faisceaux (ainsi que le volume d'interaction) et de l'efficacité de détection. Dans le cas d'un gaz d'atomes, la biréfringence induite ne provient que de la déformation quasi instantanée du nuage électronique et est généralement écrite sous la forme suivante

$$\Delta n(t) = \bar{n}_2 I(t) \quad (\text{III-16})$$

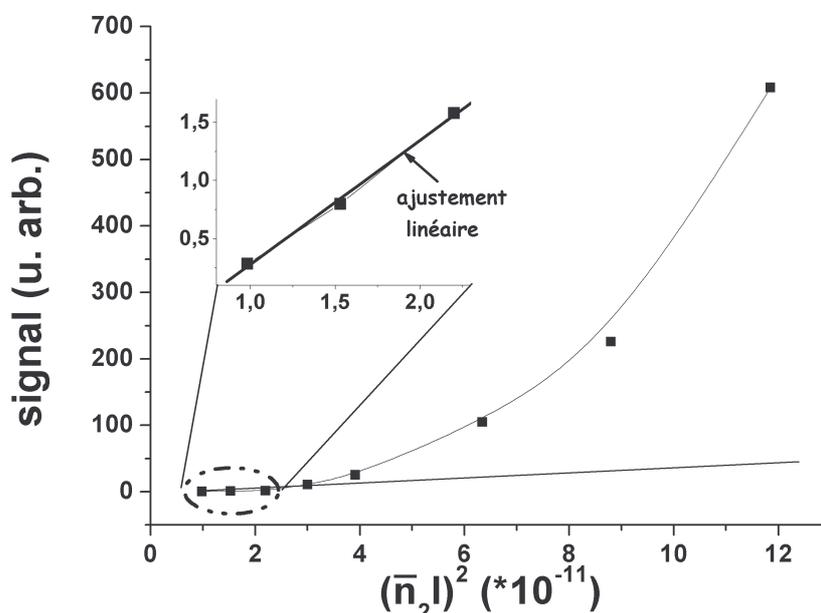
qui n'est que le premier terme d'un développement en puissance de l'intensité. Le type de trace typique obtenue dans l'argon est présenté dans la figure 37.



**Figure 37 : Trace de biréfringence engendrée dans l'argon**

Le signal se présente comme une trace d'autocorrélation du troisième ordre dont la largeur dépend de la durée des impulsions pompe et sonde tandis que l'amplitude dépend des intensités de ces impulsions ainsi que de la réponse électronique. Pour de faibles intensités de pompe, cette réponse électronique est linéaire avec l'intensité et reste en accord avec l'équation III-16. Connaissant l'indice non linéaire du premier ordre  $\bar{n}_2$  de l'argon, il est alors possible de calibrer le signal en terme de  $(\Delta n)^2$ . La figure 38 montre la réponse de l'argon en fonction de l'intensité. On peut remarquer que cette réponse n'est linéaire que

pour une valeur de  $(\bar{n}_2 I)^2 < 2,5 \times 10^{-11}$  ce qui correspond à une intensité de  $50 \text{ TW/cm}^2$ . La valeur de  $\bar{n}_2$  a été prise dans [86] et vaut  $\bar{n}_2 = 1,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{W}$ . L'ajustement linéaire permettant de déterminer la valeur du coefficient de calibration  $\kappa$  introduit dans l'équation III-16 est élargi dans la figure 38. Cet ajustement est également prolongé pour indiquer l'amplitude attendue du signal si la réponse reste linéaire quelque soit l'intensité de pompe. Les carrés indiquent les amplitudes réellement obtenues pour les intensités plus fortes. Ce comportement met en évidence la prépondérance de termes d'ordre supérieurs dans l'indice de réfraction non linéaire. Sur la figure 38, on montre qu'il est possible de reproduire cette évolution par un polynôme d'ordre 4 en intensité jusqu'à  $I = 120 \text{ TW/cm}^2$  qui correspond à une valeur  $(\bar{n}_2 I)^2 = 12 \times 10^{-11}$ .



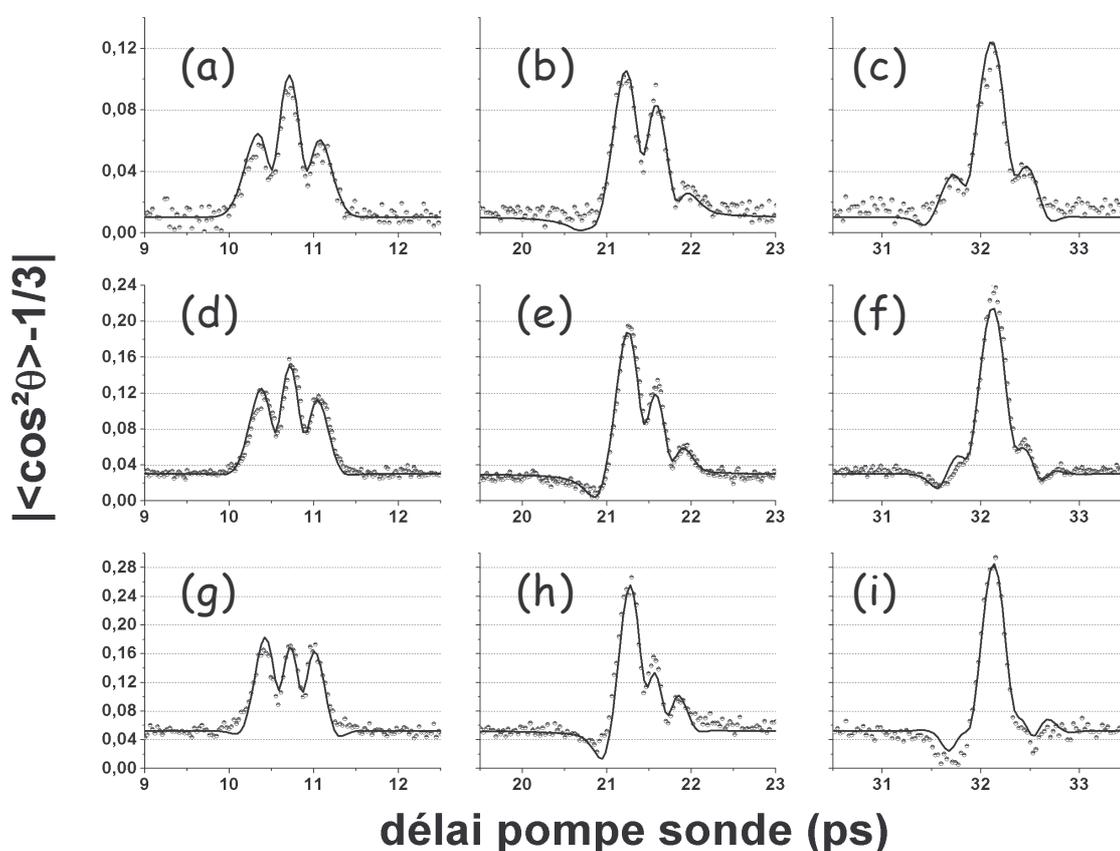
**Figure 38 : Evolution de la réponse en biréfringence de l'argon en fonction de l'intensité**

Dans un gaz moléculaire tel que  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ , la réponse en biréfringence, décalée dans le temps, ne dépend que de l'alignement comme le montre l'équation III-4. A partir de cette équation et connaissant le paramètre  $\kappa$ , le signal de biréfringence dans les molécules peut être calibré en terme de  $\left| \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right|$ .

### III.2.2.2 Validation de la méthode

En utilisant les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire même intensité de sonde, même profil spatial et même croisement des faisceaux, nous avons effectué des

expériences dans  $\text{CO}_2$  puis  $\text{N}_2$ . L'amplitude du signal est convertie en terme d'alignement avec la valeur  $\left| \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right|$  à partir de la calibration dans l'argon (éq III-15 et III-16) ainsi que la pression et le facteur de polarisabilité de la molécule apparaissant dans l'équation III -5. Les résultats pour  $\text{CO}_2$  sont présentés dans la figure 39. Les premiers (a, d et g), deuxièmes (b, e et h) et troisièmes (c, f et i) transitoires sont enregistrés pour trois intensités différentes. Les expériences sont affichées en pointillés alors que les simulations, effectuées pour vérifier la cohérence des valeurs d'alignement obtenues, sont tracées en traits pleins. La pression est maintenue à 0,15 bar afin de négliger la décroissance due aux collisions qui fausserait la valeur de l'alignement extraite de la calibration.

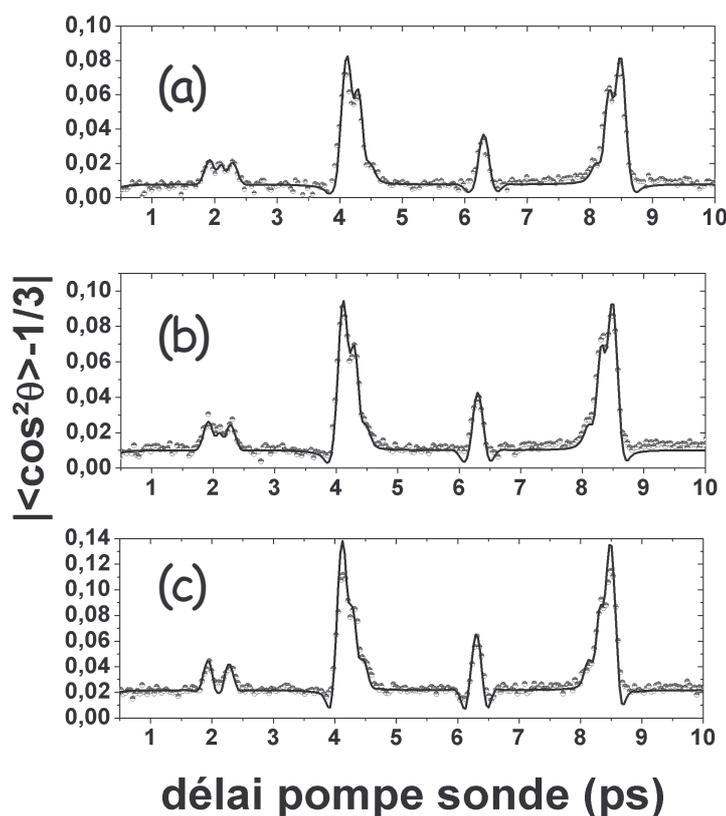


**Figure 39 :** Signal homodyne calibré (points) enregistré en cuve statique dans  $\text{CO}_2$  à température ambiante et une pression de 0,15 bar. L'axe des ordonnées indique la valeur de  $\left| \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right|$  obtenu à partir de la calibration du signal dans l'argon. Les simulations numériques (traits pleins) sont superposés aux expériences. Les intensités effectives utilisées sont :  $I=28 \text{ TW/cm}^2$  (a, b et c),  $50 \text{ TW/cm}^2$  (d, e et f),  $72 \text{ TW/cm}^2$  (g, h et i).

Dans le cas présent, l'ajustement est effectué sur un seul paramètre : l'intensité effective. Comme dans le cas des expériences sans calibration du paragraphe §III.2.1.2, l'intensité effective est plus faible que l'intensité mesurée et le rapport vaut  $I_{\text{eff}}/I_{\text{mes}}=0,7$  ce

qui est très satisfaisant. L'accord ainsi obtenu entre le signal calibré et la simulation numérique est correcte comme on peut le voir sur la figure 39.

Ces expériences ont également été effectuées dans  $N_2$ . Les résultats sont présentés dans la figure 40 pour trois différentes intensités, à température ambiante et pour une pression de 0,76 bar. Comme dans le cas de  $CO_2$ , les intensités utilisées dans la simulation sont inférieures d'environ 30% aux intensités moyennes mesurées.



**Figure 40 :** Signal homodyne calibré dans  $N_2$  à température ambiante et une pression de 0,76 bar. Les expériences sont en pointillés et les simulations en traits pleins. Les intensités utilisées dans les ajustements sont  $I=40 \text{ TW/cm}^2$  (a),  $50 \text{ TW/cm}^2$  (b) et  $60 \text{ TW/cm}^2$  (c).

On peut voir sur la figure 40 que les simulations reproduisent correctement les expériences en forme et en amplitude jusqu'à des intensités de  $60 \text{ TW/cm}^2$ .

Il faut préciser que pour des intensités supérieures, nous n'avons noté aucune saturation de l'amplitude du signal ni dans  $CO_2$  ni dans  $N_2$  alors que la forme des transitoires reste inchangée à partir de  $100 \text{ TW/cm}^2$ . Comme nous l'avons dit dans le paragraphe §III.2.1.2, la saturation de la forme s'explique par l'ionisation des molécules au centre du faisceau qui interdit l'amélioration de l'alignement. L'absence de saturation de l'amplitude, elle, peut s'expliquer par l'augmentation du volume participant au signal. En effet, avec l'augmentation de l'intensité, les molécules en périphérie de la pompe peuvent progressivement participer à leur tour au signal (puisque la sonde présente un diamètre plus

important que la pompe au point d'interaction) conduisant à une augmentation de l'amplitude alors qu'il n'y a pas vraiment d'amélioration de l'alignement. Ce comportement fixe donc une limite à la validité de la calibration par l'argon.

### III.3 Conclusion

L'alignement de molécules linéaires induit par une impulsion brève et intense a été mesuré par une technique de polarisation à l'aide d'une sonde de faible intensité. Cette particularité en fait une technique non intrusive c'est-à-dire que qu'elle ne détruit pas les molécules, par ionisation ou dissociation, et n'induit pas d'alignement supplémentaire pouvant fausser la mesure. Les expériences ont été effectuées à température ambiante dans une cuve statique et à basse température au sein d'un jet moléculaire. Ces mesures peuvent être homodyne ou hétérodyne par l'addition d'une biréfringence constante comme le cas s'est présenté à basse température. Deux méthodes sont présentées pour analyser le signal et extraire une valeur de l'alignement de molécules. La première est basée sur la modification de la forme des transitoires en fonction de l'intensité. La valeur de l'alignement est obtenue en comparant l'expérience à la prévision donnée par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Cet ajustement nécessite deux paramètres qui sont l'intensité, qui varie autour de l'intensité mesurée, et un facteur d'échelle dont la valeur est laissée libre. La pression peut être prise en compte si nécessaire. Il est ensuite possible d'extraire du calcul une valeur pertinente de l'alignement caractérisé par  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  aussi bien à température ambiante qu'à basse température. La seconde méthode fournit directement une valeur de  $\left| \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right|$  à partir de la calibration du signal par une référence réalisée dans un gaz d'atomes, ici l'argon. La comparaison de ces deux méthodes donne un accord très satisfaisant. Une limite à l'alignement a pu être observée pour les intensités les plus importantes. Cette limite est attribuée en partie à la saturation réelle de l'effet d'alignement mais surtout à la saturation de l'ionisation au centre du faisceau qui apparaît pour les mêmes intensités. Il est donc difficile de dissocier les deux effets.

On peut ajouter qu'une possibilité pour améliorer l'analyse numérique est envisageable. En effet, il existe un écart systématique entre l'intensité mesurée et l'intensité utilisée dans les simulations. Cet écart est principalement dû à la distribution spatiale des faisceaux qui n'est, jusque là, pas considérée dans la simulation. Il est possible de prendre en compte ces effets en évaluant le signal à l'aide de la formule suivante

$$I_s(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \int_r \int_z 2\pi r dr dz E_{sd}(r,t) \Delta n(r,t-\tau) \right|^2 dt . \quad (\text{III-17})$$

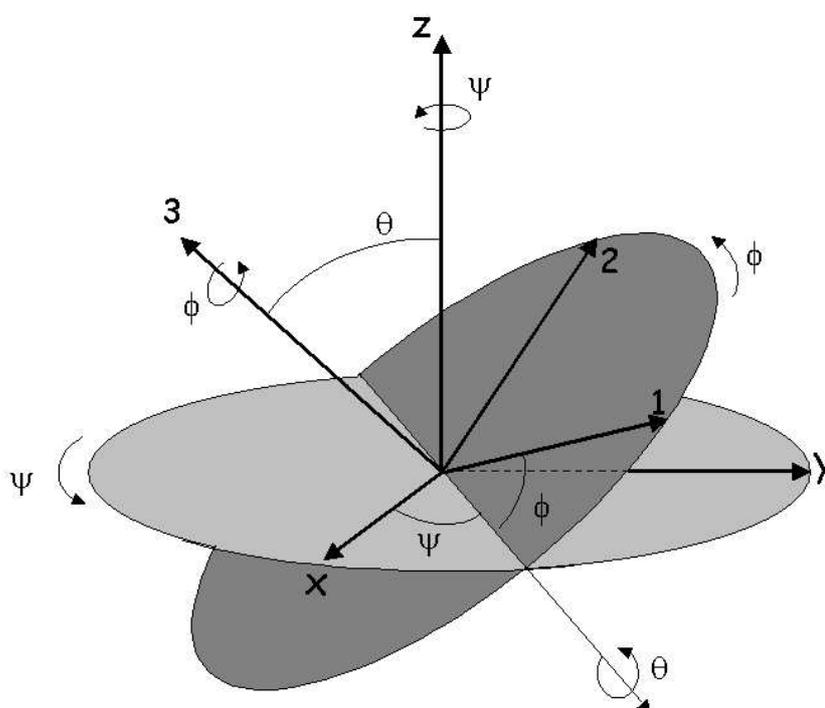
où  $E_{sd}(r,t)$  décrit le profil spatial et temporel de l'impulsion sonde et  $\Delta n(r,t-\tau)$  traduit l'alignement des molécules (cf éq III-3) en chaque point  $(r,z)$  de l'espace (reflétant le profil spatial de l'impulsion pompe) et pour tout délai  $\tau$  entre la pompe et la sonde. Ce calcul aboutit à une comparaison directe de l'intensité crête expérimentale avec l'intensité employée dans la simulation. De plus, la saturation observée expérimentalement peut désormais être attribuée sans ambiguïté à l'ionisation des molécules puisque la saturation de l'alignement est intégrée dans le calcul par la valeur de  $\Delta n$  en chaque point de l'espace. Cependant, cela nécessite un calcul de l'observable  $\left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)$  pour un ensemble d'intensité assez important. Ce point fait l'objet d'un article paru récemment [87].

---

## *Complément du chapitre III : Calcul de l'observable*

---

La méthode pour obtenir l'observable mesuré par la technique de biréfringence consiste à calculer le moment dipolaire induit par la sonde et le projeter directement sur l'axe de l'analyseur placé en aval de l'expérience. Ce calcul nécessite l'utilisation des matrices de rotation d'Euler. Les angles d'Euler (et les rotations qui leur correspondent) sont décrits dans la figure suivante.



*Figure 41 : Passage du repère (1,2,3) de la molécule au repère (x,y,z) du laboratoire à l'aide des angles d'Euler  $\psi, \theta, \phi$ . Pour une molécule linéaire alignée selon l'axe 3, les angles  $\psi$  et  $\theta$  sont suffisant pour décrire sa position.*

A l'aide de la Figure 41, on peut retrouver la matrice qui permet d'exprimer le passage du repère de la molécule (1,2,3) au repère du laboratoire (x,y,z). Cette matrice U prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & -\cos \psi \sin \phi - \sin \psi \cos \theta \cos \phi & \sin \psi \sin \theta \\ \cos \phi \sin \psi + \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \theta \cos \psi \cos \phi & -\cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \quad (\text{C-III-1})$$

Le tenseur de polarisabilité exprimé dans le repère du laboratoire dans le cas d'une toupie symétrique peut alors se retrouver simplement à partir de la matrice de polarisabilité  $\overline{\alpha}_M$  définie dans l'équation (II-6) (dans le repère de la molécule). Le lien entre ces deux tenseurs s'écrit :

$$\alpha_{L-ij} = U_{i\alpha} U_{j\beta} \alpha_{M-\alpha\beta} \quad (\text{C-III-5})$$

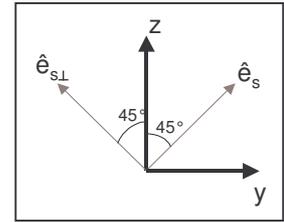
avec  $U_{i\alpha}$  les cosinus directeurs, éléments de la matrice définie en C-III-1. Sachant que, pour une molécule à symétrie axiale, on a  $\alpha_{M-11} = \alpha_{M-22} = \alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{M-33} = \alpha_{\parallel}$ , le tenseur  $\overline{\alpha}_L$  prend la forme suivante :

$$\alpha_{L-ij} = (U_{i1}U_{j1} + U_{i2}U_{j2})\alpha_{\perp} + U_{i3}U_{j3}\alpha_{\parallel}. \quad (\text{C-III-6})$$

En posant  $\check{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}$  la polarisabilité moyenne et  $\Delta\alpha = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})$  l'anisotropie de polarisabilité et en utilisant la relation  $U_{i\alpha}U_{j\alpha} = \delta_{ij}$  (avec une somme implicite sur  $\alpha$  et où  $\delta$  représente le tenseur de Kronecker), le tenseur de polarisabilité devient :

$$\begin{aligned} \overline{\alpha}_L &= \check{\alpha}I + \Delta\alpha(U_{i3}U_{j3} - \frac{1}{3}\delta_{ij}) \\ &= \begin{bmatrix} \check{\alpha} + \Delta\alpha(-\sin^2\theta\sin^2\psi - \frac{1}{3}) & -\Delta\alpha\sin^2\theta\cos\psi\sin\psi & \Delta\alpha\sin\theta\cos\theta\sin\psi \\ -\Delta\alpha\sin^2\theta\cos\psi\sin\psi & \check{\alpha} + \Delta\alpha(\sin^2\theta\cos^2\psi - \frac{1}{3}) & -\Delta\alpha\sin\theta\cos\theta\cos\psi \\ \Delta\alpha\sin\theta\cos\theta\sin\psi & -\Delta\alpha\sin\theta\cos\theta\cos\psi & \check{\alpha} + \Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3}) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C-III-7})$$

Le passage de la sonde induit un moment dipolaire qui s'écrit  $\vec{\mu}_s(t) = \frac{1}{2}\overline{\alpha}_L\vec{\varepsilon}_s(t)$ . Sachant que la sonde est polarisée à  $45^\circ$  par rapport à l'axe  $z$  comme présenté dans la figure ci-contre, nous obtenons le moment dipolaire :



$$\vec{\mu}_s(t) = \frac{1}{2}\overline{\alpha}_L\vec{\varepsilon}_s(t) \Rightarrow \vec{\mu}_{0s} \propto \overline{\alpha} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin^2\theta\sin\psi\cos\psi + \sin\psi\cos\theta\sin\theta \\ \check{\alpha} + \Delta\alpha(\cos^2\psi\sin^2\theta - \frac{1}{3}) - \cos\psi\cos\theta\sin\theta \\ -\cos\psi\cos\theta\sin\theta - \check{\alpha} + \Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3}) \end{bmatrix} \quad (\text{C-III-8})$$

Par la suite, seule la composante perpendiculaire à l'axe de polarisation de la sonde est conservée à l'aide d'un analyseur ce qui revient à projeter ce moment sur l'axe de l'analyseur noté  $\vec{e}_{s\perp}$

$$\vec{\mu}_{0s} \cdot \vec{e}_{s\perp} \propto \vec{\mu}_{0s} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} = \Delta\alpha(\cos^2\theta - \cos^2\psi \sin^2\theta) = \boxed{\frac{3}{2}\Delta\alpha\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right)} \propto E_{s\perp}$$

( C-III-9)

remarque 1 : L'angle  $\psi$  n'étant pas localisé dans l'espace, l'intégration de  $\cos^2\psi$  sur un volume élémentaire conduit à une valeur de 1/2. Ce calcul s'écrit :

$$\langle \cos^2\psi \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} \cos^2\psi d\psi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = \frac{1}{2}$$

avec  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\psi$  la rotation élémentaire.

remarque 2 : L'angle  $\psi$  dans la description d'Euler est lié à l'angle  $\varphi$  dans la représentation sphérique par la relation  $\varphi = \frac{\pi}{2} - \psi$ . Dans ce cas la relation (C-III-4) s'écrit

$$\vec{\mu}_{0s} \cdot \vec{e}_{s\perp} = \Delta\alpha(\cos^2\theta - \sin^2\varphi \sin^2\theta)$$

ce qui est parfaitement équivalent.

L'intensité du signal émis par ce dipôle est donc proportionnel à

$$I_{sig}(\tau) \propto \int_{\tau-T_d/2}^{\tau+T_d/2} dt \left| \langle \psi(t) | \vec{e}_{s\perp} \cdot \vec{\alpha} \vec{e}_s | \psi(t) \rangle \right|^2$$

$$\propto \int dt \left| \langle \cos^2\theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right|^2$$

( C-III-10)

avec  $T_d$  le temps de réponse du détecteur et  $\psi(\tau)$  l'état du système à l'instant  $\tau$  calculé à l'aide du Hamiltonien présenté dans le chapitre II. On retrouve bien la forme du signal exprimée dans le paragraphe §III.1.2.3.

# Récapitulatif

- Le champ signal obtenu par la technique de polarisation est proportionnel à la biréfringence  $\Delta n$  du milieu, elle-même liée à l'alignement des molécules linéaires constituant le milieu.
- Deux types de détection peuvent se présenter :
  - homodyne, où la réponse du détecteur varie avec le carré du champ signal. L'observable est alors  $\left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}\right)^2$ .
  - hétérodyne : dans ce cas, le signal obtenu varie comme  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ .
- L'évolution du signal homodyne avec l'intensité est caractérisée par l'apparition d'un fond continu (révélant le décalage des populations des états rotationnels) lui-même responsable de la déformation des transitoires de réalignement. En hétérodyne, l'augmentation de l'intensité se traduit principalement par la diminution de la largeur des transitoires.
- Une première méthode pour quantifier l'alignement consiste à comparer la forme des transitoires au résultat de la solution de Schrödinger dépendant du temps. Cette méthode a été exploitée à température ambiante et à basse température confirmant que le second cas favorise l'alignement des molécules.
- Une deuxième méthode utilise un signal mesuré dans l'argon comme référence afin de calibrer le signal de biréfringence des molécules et transposer les traces obtenues en terme d'alignement.
- La forme des transitoires cesse d'évoluer au delà d'une certaine intensité trahissant la saturation de l'ionisation des molécules au centre du faisceau. L'alignement moyen sur le volume sondé ne peut plus être amélioré (avec une impulsion unique).

---

# *Chapitre IV - Mesure de l'alignement par défocalisation*

---

Mots clés :

- ✓ Effet Kerr optique
- ✓ Gradient d'indice
- ✓ Défocalisation
- ✓ Coronographie

## IV.1 Origine du phénomène

Lorsqu'une impulsion lumineuse traverse un milieu gazeux, constitué par exemple de molécules linéaires, le degré d'alignement de ces molécules suit le profil d'intensité de l'impulsion. Le degré d'alignement est donc bien supérieur au centre du faisceau que sur la périphérie. Ce phénomène se traduit par un volume d'interaction qui présente un profil d'indice radial reflétant le profil d'intensité. L'effet de ce profil d'indice particulier sur une deuxième impulsion de faible intensité peut se mesurer relativement simplement et permet de quantifier le degré d'alignement des molécules. Le but de ce chapitre est de montrer la pertinence de la mesure de l'alignement de molécules linéaires par ce type de procédé.

### IV.1.1 Alignement de molécules et profil d'indice

Comme dans le chapitre précédent, le passage d'une impulsion produit une excitation électronique et un alignement des molécules linéaires qui provoquent une variation de l'indice de réfraction non linéaire du milieu.

$$\Delta n(r, t) = \bar{n}_e I_p(r, t) + n_R(r, t) \quad (\text{IV-1})$$

où  $r$  représente la coordonnée radiale et  $t$  la coordonnée temporelle. Dans cette équation, la première partie  $\bar{n}_e I_p(r, t)$  rend compte de la réponse électronique instantanée (et dépend directement de l'intensité de l'impulsion pompe  $I_p$ ) alors que la seconde  $n_R(r, t)$  décrit la réponse purement rotationnelle qui intervient à des instants postérieurs au passage de l'impulsion. De la même façon que dans le paragraphe §III.1.2.1, on peut montrer que cette variation spatiale d'indice reflète l'alignement des molécules ou, en d'autres termes,  $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$  [83].

$$n_{zz}^2(r, t) - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} \left[ \bar{\alpha} + \Delta \alpha \left( \langle \cos^2 \theta \rangle(r, t) - \frac{1}{3} \right) \right] \quad (\text{IV-2})$$

et la différence d'indice entre le centre du faisceau et un point situé à une distance  $r$  du centre pourra s'écrire

$$\begin{aligned} \Delta n_z(r,t) = n_{zz}(0,t) - n_{zz}(r,t) &= \frac{\rho \Delta \alpha}{2n_0 \epsilon_0} \left[ \langle \cos^2 \theta \rangle(0,t) - \langle \cos^2 \theta \rangle(r,t) \right] \\ &\cong \frac{\rho \Delta \alpha}{2n_0 \epsilon_0} \left[ \langle \cos^2 \theta \rangle(0,t) - \frac{1}{3} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

A un point très éloigné du centre du faisceau ( $r$  est grand devant la taille de l'impulsion excitatrice), le milieu est isotrope et la valeur moyenne  $\langle \cos^2 \theta \rangle(r,t) = 1/3$ . De même, l'indice de réfraction d'un milieu isotrope est noté  $n_0$ . On retrouve ainsi la situation présentée dans le chapitre précédent où l'on caractérise la biréfringence  $\Delta n = n_z - n_y$  en fonction de  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)$ . Dans le cas présent, la grandeur observée  $n'$  est pas une biréfringence mais un gradient d'indice selon l'axe vertical  $z$  :  $\Delta n_z = n_z(r=0) - n_z(r)$  cependant la similitude entre les deux types de mesures, représentées par l'observable  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)$ , apparaît clairement. On peut de plus remarquer que l'équation IV-3 diffère de la biréfringence (Eq III-4 (p. 47)) par un facteur  $3/2$ . Cela reflète le fait que cette équation III-4 est une différence d'indice entre l'axe vertical ( $n_z > n_0$  lors d'un alignement) et l'axe horizontal ( $n_y < n_0$ ), alors que l'équation IV-3 représente une différence entre l'indice de l'axe vertical et la valeur pour un milieu isotrope d'où une valeur plus faible.

Dans le cas où le degré d'alignement, et par suite l'indice de réfraction, est directement proportionnel à l'intensité de l'impulsion pompe alors la forme du gradient d'indice reproduit à l'identique la forme de l'impulsion et peut donc être représentée par une gaussienne. La figure 42 montre la linéarité du degré d'alignement en fonction de l'intensité de l'impulsion pompe dans  $\text{CO}_2$  pour chaque transitoire observé. On peut remarquer que, pour respecter le domaine de linéarité, l'intensité de la pompe ne doit pas dépasser 50 à 60  $\text{TW}/\text{cm}^2$ . Au-delà de cette valeur, la saturation du phénomène d'alignement provoque un aplatissement du profil d'indice au centre du faisceau.

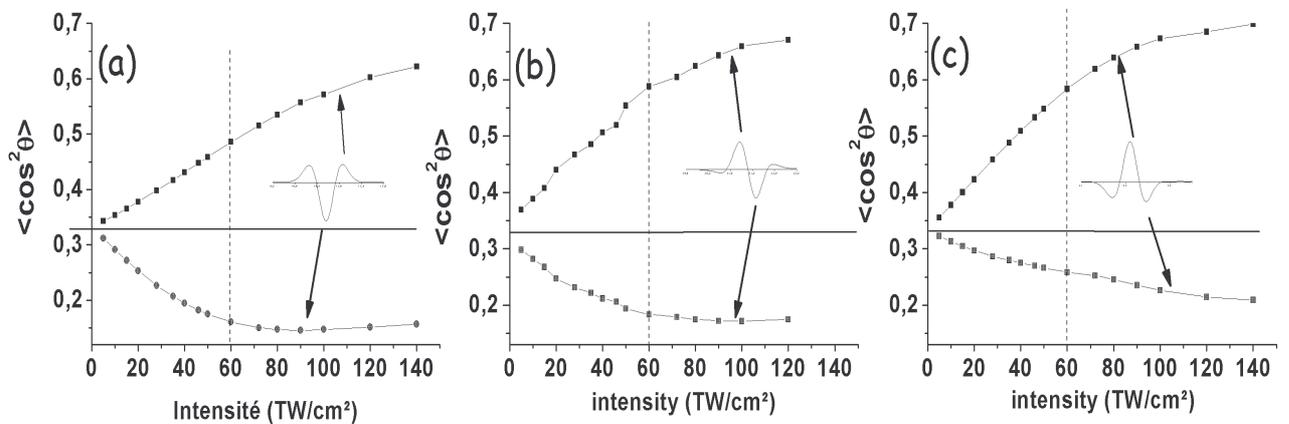


Figure 42 : Linéarité de l'effet d'alignement en fonction de l'intensité dans  $\text{CO}_2$  sur les 3 premiers transitoires à (a) 10,6 ps ; (b) 21,2 ps, (c) 31,8 ps.

On se restreint donc à des intensités suffisamment faibles afin de conserver une connaissance raisonnable de la forme du gradient d'indice puisqu'il est simplement relié au profil d'intensité de l'impulsion pompe. *On considère aussi que la distance de Rayleigh  $\rho_0$  est suffisamment grande pour que le front d'onde soit plan sur la distance d'interaction en l'absence de gradient d'indice.* Dans ce cas, le profil d'indice est identique sur toute la longueur d'interaction. En d'autres termes, l'indice de réfraction ne dépend que de la distance  $r$  à l'axe de propagation et peut être considéré de forme gaussienne puisqu'il suit linéairement le profil d'intensité de l'impulsion pompe

$$n_r(r,t) = n_{r0}(t) \left[ \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \right] \quad (\text{IV-4})$$

où  $n_{r0}(t)$  est la contribution rotationnel de l'indice de réfraction au centre du faisceau et  $w_0$  le rayon du gradient d'indice à  $1/e^2$ .

### IV.1.2 Lentille Kerr

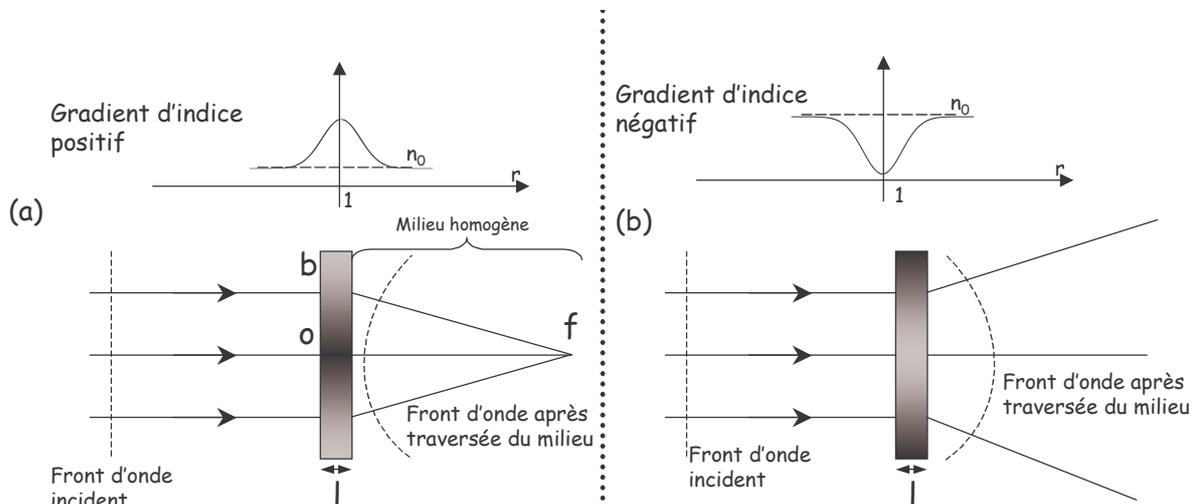
On peut désormais considérer que, dans un milieu moléculaire, le gradient d'indice suit le profil spatial de l'impulsion excitatrice. Ce gradient d'indice est une conséquence du degré d'alignement plus ou moins important des molécules. On peut exclure tout effet électronique si on se trouve à des délais suffisamment importants. Il reste à savoir l'effet qu'aura cette forme d'indice sur une seconde impulsion de faible intensité afin de définir une méthode efficace de mesure de cet indice non-linéaire  $n_r(r,t)$  et donc de l'alignement des molécules.

#### IV.1.2.1 Focalisation

Observons l'effet d'un gradient d'indice sur la propagation d'une impulsion lumineuse de faible intensité qui est utilisée en tant que sonde. Lorsque cette seconde impulsion traverse un milieu présentant la forme d'indice définie plus haut, le trajet optique effectué est différent au centre à  $r=0$  et sur la périphérie du faisceau sonde à  $r$ . La différence de trajet  $\Delta l$  peut s'écrire

$$\Delta l(r,t) = \Delta n(r,t) \cdot d . \quad (\text{IV-5})$$

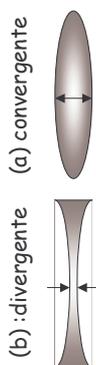
où  $d$  est, dans notre cas, la longueur d'interaction entre la pompe et la sonde<sup>11</sup>. Cette différence conduit à une modification de la phase selon la distance  $r$  à l'axe optique et une déformation du front d'onde de l'impulsion sonde. Cette déformation est représentée schématiquement sur la figure 43.



**Figure 43 :** Effet d'un gradient d'indice dans un milieu mince sur le front d'onde d'une impulsion. (a) gradient d'indice positif : focalisation. (b) gradient d'indice négatif : défocalisation.  $n_0$  est l'indice de réfraction dans le milieu homogène. La distance 'of' correspond à la focale de la lentille.

Comme on le voit sur la figure ci dessus, deux cas peuvent se présenter :

- ✓ Dans le premier (noté (a) sur la figure 43), le gradient d'indice est positif. Le trajet optique au centre du faisceau est plus long qu'à la périphérie. Cette situation est identique à celle rencontrée dans une lentille convergente dont l'épaisseur plus importante au centre conduit à un allongement du trajet (voir figure ci-contre). Le faisceau est alors focalisé.
- ✓ Le gradient d'indice peut également être négatif (b). Dans ce cas, le trajet optique au centre du faisceau est plus court qu'à la périphérie comme en présence d'une lentille divergente. Le faisceau est alors défocalisé.



**Figure 44 :**  
Coupes de  
lentilles  
classiques

Il est possible de déterminer approximativement la focale de ces "lentilles" en fonction de la différence d'indice. Pour cela, il faut calculer la différence de trajet optique ( $bf-of$ ) dans le milieu homogène qui compense la différence de marche accumulée dans le milieu d'indice variable. On pose les longueurs  $ob=w_0/2$  et  $of=f_{nl}$  (figure38).

<sup>11</sup> Cette longueur d'interaction, qui sera parfois appelée dans la suite "épaisseur du milieu non linéaire", dépend principalement du diamètre des faisceaux pompe et sonde et de leur angle de croisement

$$n_0(bf - of) = n_0 \sqrt{f_{nl}^2 + \frac{w_0^2}{4}} - n_0 f_{nl} \approx \frac{n_0 w_0^2}{8f_{nl}} \quad (\text{IV-6})$$

où on suppose que  $w_0$  est très inférieur à la focale  $f_{nl}$  ce qui est généralement le cas pour les tailles de faisceau que nous utilisons ( $\sim 50\mu\text{m}$ ). Cette équation, qui représente la différence de trajet optique dans le milieu homogène, est à comparer avec la différence de trajet dans le milieu d'indice variable entre l'axe du faisceau à  $r=0$  et l'axe à  $r=w_0/2$ . D'après l'équation (IV-5) et la définition de  $\Delta n(r, t) = n_R(r=0, t) - n_R(r, t)$ , cette différence de trajet  $\Delta l(w_0/2, t)$  est de l'ordre de  $d \cdot n_{R0}(t) / 2$ . On peut déduire que la focale des lentilles non linéaires vaut

$$f_{nl} = \frac{n_0 w_0^2}{4 n_{R0}(t) \cdot d} \quad (\text{IV-7})$$

Ce résultat est valable pour une épaisseur  $d$  très faible devant la distance focale  $f_{nl}$  et la distance de Rayleigh. Dans notre cas, la longueur d'interaction effective est estimée par l'angle de croisement entre la pompe et la sonde ( $\sim 2^\circ$ ) et la taille des faisceaux ( $w_0 \sim 50 \mu\text{m}$ ) ce qui donne  $d \sim 1$  à  $2\text{mm}$ . Cette valeur est effectivement petite devant  $\rho_0$  ( $\sim 11 \text{mm}$ ) et  $f_{nl}$  (supérieure à  $6 \text{mm}$  dans nos régimes d'intensité) qui dépend de l'intensité de l'impulsion pompe. On peut alors considérer que le profil de la sonde reste inchangé sur la longueur d'interaction.

Remarque 1 : Le calcul de la focale non linéaire présenté ici permet de montrer l'analogie qui existe entre un gradient d'indice et une simple lentille mais est assez approximatif. L'une de ces approximations concerne l'évaluation de la différence de trajet  $\Delta l$  dans le milieu non linéaire où on considère un profil d'indice quadratique plutôt que gaussien.

$$n(r, t) = n_0 + n_{R0}(t) \left( 1 - \frac{2r^2}{w_0^2} \right) \quad (\text{IV-8})$$

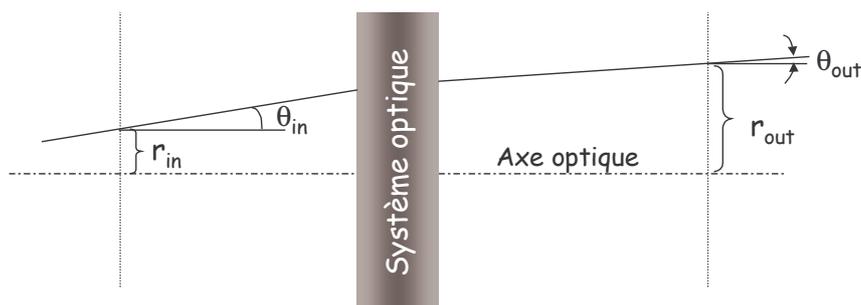
Cette approximation n'est pas indispensable ici mais s'avère très utile par la suite dans le calcul de la propagation du faisceau, que nous présentons dans le paragraphe suivant, puisque des solutions analytiques simples existent avec ce profil quadratique ce qui n'est pas le cas avec un profil d'indice gaussien. On peut ajouter que cette approximation renforce la condition dictant  $w_0$  petit déjà mentionnée plus haut.

Remarque 2 : Ce calcul de focale non linéaire est valable pour une épaisseur du milieu suffisamment faible. Si le milieu devient très épais devant la distance de focalisation alors le phénomène de diffraction apparaît et vient compenser la focalisation. Un équilibre entre les

deux effets apparaît et va stabiliser la dimension du faisceau pour aboutir au guidage optique. Certaines fibres optiques à gradient d'indice utilisent ce principe pour guider l'onde sur de longues distances [88].

#### IV.1.2.2 Effet sur la propagation aux grandes distances

Un ensemble de molécules alignées agit donc sur un faisceau incident comme une lentille dont la focale dépend du degré d'alignement. Cette modification de la taille du faisceau se fait sur de très courte distance. Or, pour des raisons pratiques, la mesure ne peut se faire qu'à des distances assez importantes. Voyons donc comment se répercute la focalisation (défocalisation) sur la propagation à longue distance du faisceau. Un moyen simple consiste à utiliser les matrices de transfert, dites matrices ABCD, pour calculer cette évolution. Ces matrices de dimensions  $2 \times 2$  et tirées de l'optique géométrique permettent de calculer les paramètres d'un rayon lumineux à la sortie d'un système optique. Ces paramètres sont, dans l'approximation des rayons gaussiens, la distance à l'axe  $r$  et l'angle  $\theta$  qui sont représentés sur la figure suivante.



**Figure 45 : Rayon au passage d'un système optique quelconque**

La forme de ces matrices dépend du système traversé. Pour les systèmes complexes, composés de plusieurs dispositifs simples (tels que des lentilles), il est possible de déterminer la matrice complète par la multiplication des matrices définissant les dispositifs élémentaires du système. On peut alors déterminer l'évolution du rayon de long de l'axe de propagation.

$$\begin{bmatrix} r_{out} \\ \theta_{out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_{in} \\ \theta_{in} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-9})$$

#### IV.1.2.2.1 Quelques matrices communes

En premier lieu, il est nécessaire de poser les matrices les plus couramment utilisées et qui permettent de résoudre des systèmes plus complexes. La plus importante d'entre elles est la matrice de translation dans un espace libre d'indice  $n$ .

$$T = \begin{bmatrix} 1 & \frac{z}{n} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

où  $z$  est la distance de propagation.

Pour une lentille de focale  $f$ , en considérant l'approximation des lentilles minces c'est-à-dire que la distance entre le plan d'entrée et le plan de sortie est négligeable, on a la matrice

$$T_f = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{IV-11})$$

Dans le cas d'un milieu inhomogène, la matrice de transfert peut prendre deux formes distinctes qui dépendent du signe du gradient d'indice. En reprenant la forme du gradient d'indice posée dans l'équation IV-8 et en considérant que  $n_{r0}(t)$  très petit devant  $n_0$  alors on peut récrire l'indice de réfraction sous la forme suivante :

$$n(r, t) = n_0 \left( 1 - \frac{2n_{r0}(t)r^2}{n_0 w_0^2} \right). \quad (\text{IV-12})$$

Pour un milieu d'épaisseur  $d$  et en posant  $l^2 = \frac{n_0 w_0^2}{4n_{r0}(t)}$ , la matrice de transfert prend alors la forme

$$T_{GP} = \begin{bmatrix} \cos \frac{d}{l} & l \sin \frac{d}{l} \\ -\frac{1}{l} \sin \frac{d}{l} & \cos \frac{d}{l} \end{bmatrix}. \quad (\text{IV-13})$$

Si on reprend l'approximation des lentilles minces où  $d$  tend vers 0, alors on retrouve la matrice d'une simple lentille dont la focale est donnée dans l'expression IV-7.

$$T_{GP} \stackrel{d \rightarrow 0}{\approx} \begin{bmatrix} 1 - \left(\frac{d}{l}\right)^2 & d \\ -\frac{d}{l^2} & 1 - \left(\frac{d}{l}\right)^2 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{4n_{r0}(t)d}{n_0 w_0^2} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-14})$$

Remarque : Dans le cas d'un gradient d'indice négatif, le paramètre  $l$  prend une valeur imaginaire ( $l=iL$ ). Il est alors possible de modifier la matrice de transfert pour la mettre sous la forme suivante

$$T_{GN} = \begin{bmatrix} \cosh \frac{d}{L} & L \sinh \frac{d}{L} \\ \frac{1}{L} \sinh \frac{d}{L} & \cosh \frac{d}{L} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-15})$$

ce qui revient à prendre un gradient d'indice de la forme  $n(r,t) = n_0 \left( 1 + \frac{r^2}{2L^2} \right)$ . En considérant que l'épaisseur  $d$  du milieu est très faible, on retrouve la matrice d'une lentille mince (Eq IV-14) avec  $n_{r0}(t) \leq 0$  correspondant à une lentille divergente.

#### IV.1.2.2.2 Application aux faisceaux gaussiens

L'évolution spatiale d'un faisceau gaussien lors de la propagation est décrite, dans l'approximation des faisceaux paraxiaux, par le paramètre complexe  $q(z)$  que l'on définit de la façon suivante

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi n_0 w^2(z)} \quad (\text{IV-16})$$

où  $R(z)$  est le rayon de courbure du faisceau et  $w(z)$  le rayon du faisceau à la distance  $z$ . Connaissant les caractéristiques du faisceau en un point  $z = 0$ , ce paramètre peut être calculé pour chaque position  $z$  le long de l'axe de propagation à l'aide des matrices de transfert introduites précédemment.

$$\frac{1}{q_1} = \frac{C+D \left( \frac{1}{q_0} \right)}{A+B \left( \frac{1}{q_0} \right)} \quad (\text{IV-17})$$

Cette relation est valable quelque soit le composant optique utilisé et permet de relier simplement le paramètre  $q_0$  en un point initial au paramètre  $q_1$  d'une position  $z$  quelconque. Considérons par exemple un faisceau de rayon initial  $w_0$  et de rayon de courbure infini (c'est-à-dire que le front d'onde est plan). L'évolution du faisceau lors de sa propagation en l'absence d'éléments optiques est calculée à partir de la matrice IV-10. On trouve alors que le paramètre  $q(z)$  vaut :

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{q_0 + z} \quad (\text{IV-18})$$

et le diamètre du faisceau à chaque point  $z$

$$w_L^2(z) = w_0^2 \left( 1 + \frac{z^2 \lambda^2}{\pi^2 w_0^4} \right). \quad (\text{IV-19})$$

On peut comprendre par cette équation que le faisceau est d'autant plus divergent que le diamètre initial  $w_0$  du faisceau est petit. On peut ajouter que pour de grandes distances  $z$ , le second terme en  $z^2$  suffit à décrire correctement la taille du faisceau. Il s'agit maintenant d'évaluer la variation de cette taille par rapport à la valeur calculée dans l'équation (IV-18) si on ajoute une lentille dans le plan de départ  $z=0$ .

#### IV.1.2.2.3 Effet d'une lentille sur la propagation du faisceau

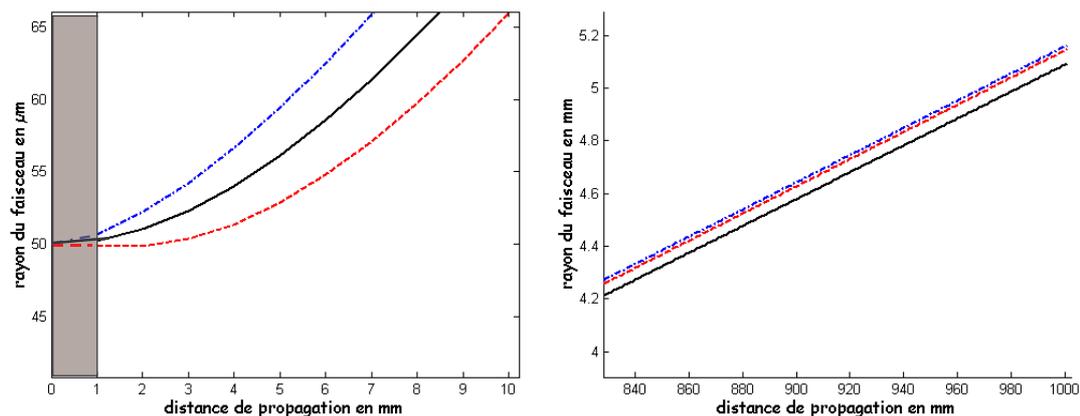
Connaissant les matrices élémentaires, on établit la matrice de transmission pour un système composé d'une lentille de focale  $f_{nl}$  et d'une distance  $z$  dans un espace libre.

$$T = \begin{bmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_{nl}} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{z}{f_{nl}} & z \\ -\frac{1}{f_{nl}} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-20})$$

Pour le problème qui nous intéresse concernant une lentille produite par un gradient d'indice, on reprend les conditions données dans les paragraphes §IV.1.2.1 et §IV.1.2.2.1. c'est-à-dire que l'épaisseur d'interaction  $d$  ainsi que la taille du faisceau  $w_0$  sont petites devant le paramètre confocal  $\rho_0$  et la focale  $f_{nl}$ , et le gradient d'indice peut être considéré comme quadratique. En utilisant la relation IV-17 avec les éléments de la matrice établie en IV-20, on peut calculer la taille du faisceau à une distance  $z$

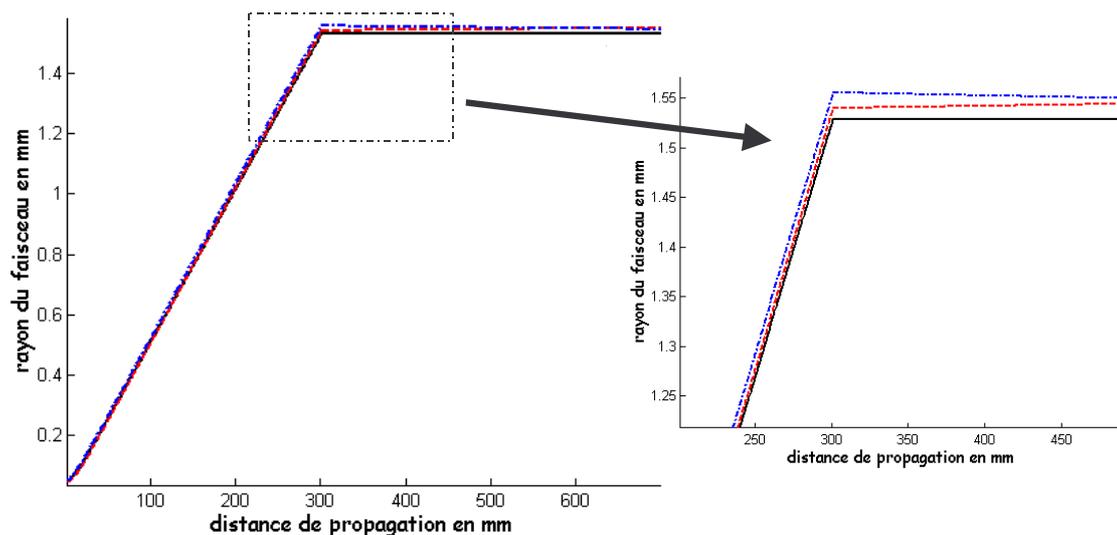
$$w^2(z) = w_L^2(z) \left( 1 + \frac{16d^2 \rho_0^2 n_{R0}^2}{n_0^2 w_0^4} \right) \quad (\text{IV-21})$$

où  $w_L(z)$  est la taille du faisceau en l'absence de lentille. Cette expression est valable à la condition que la distance  $z$  soit grande devant la focale  $f_{nl}$ . Le calcul est détaillé dans le complément situé à la fin de ce chapitre. L'influence du milieu non linéaire se traduit par une augmentation de la taille du faisceau qui varie avec  $\Delta n^2(t)$ . Cette augmentation est également mise en évidence par une simulation numérique en respectant les conditions établies d'un milieu fin avec une amplitude du gradient estimé entre  $10^{-6} \leq \Delta n \leq 10^{-4}$ . Le résultat est présenté dans la figure suivante avec une valeur de  $\Delta n = 10^{-5}$ , une épaisseur  $d = 1$  mm et une taille de faisceau  $w_0 = 50$   $\mu\text{m}$ .



**Figure 46 :** Evolution de la dimension  $w(z)$  du faisceau sonde en présence d'un gradient d'indice au point de focalisation. Trait plein : aucun gradient d'indice, propagation normale  $w_L(z)$ . Tirets : gradient d'indice positif, convergence. Traits-points : gradient d'indice négatifs, divergence. La partie grisée sur la figure de gauche illustre l'épaisseur du milieu non linéaire ou encore la longueur d'interaction entre la pompe et la sonde.

On peut ajouter que les valeurs d'indice données plus haut correspondent à une lentille de focale variable autour de 100 mm. Dans ce cas, une distance  $z=300$  mm suffi pour que les conditions nécessaires à la validité de l'équation IV-21 soient respectées. L'insertion à cette distance d'une lentille, destinée à collimater le faisceau, ne faussera donc pas le résultat décrit précédemment. La figure suivante représente ce comportement avant et après une lentille de focale 300 mm. Elle confirme l'augmentation de la taille du faisceau au niveau de la lentille quelque soit le type de gradient d'indice présent au point de focalisation. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la figure précédente.



**Figure 47 :** Comme la figure précédente avec, en plus, une lentille servant à collimater le faisceau. Le comportement au niveau de la lentille est reproduit et agrandi dans la figure à droite.

### IV.1.3 Dispositif expérimental

Le dispositif, présenté dans la figure 48, reprend le principe de la technique pompe sonde où la pompe intense va créer le gradient d'indice, lequel réapparaît à intervalles réguliers avec le réalignement périodique des molécules. La sonde de faible intensité subit ce gradient d'indice à différents instants et présente une modification du profil dépendant de l'amplitude de la variation d'indice au centre du faisceau. Cependant, cette modification n'est pas suffisamment importante pour être mesurée directement. Afin d'améliorer la sensibilité de la mesure, nous utilisons un masque dans le but de bloquer la partie centrale du faisceau sonde. Cette idée reprend le principe du coronographe, dispositif employé lors des observations de la couronne solaire qui est normalement occulté par l'éclat du soleil<sup>12</sup>. Appliqué à un faisceau laser, la modification de la taille du faisceau se traduit par une augmentation de la quantité de lumière passant à la périphérie du masque et capable d'atteindre le détecteur. En adaptant la taille du masque par rapport au faisceau, cette méthode est très proche d'une détection sur fond noir ce qui assure une bonne précision de mesure. La détection peut être assurée par une simple caméra CCD ou une tube photomultiplicateur. Notre préférence va à ce dernier système qui est plus sensible et présente une meilleure dynamique de détection qu'une simple caméra. Pour autant, cela n'exclut pas l'usage de la caméra pour ajuster la position du masque et le croisement des faisceaux pompe et sonde. Ce système est similaire à la technique appelée « Z-Scan eclipsing technique » [89], de par l'utilisation du masque qui permet de mesurer une très faible distorsion du front d'onde induit dans un milieu non linéaire. Une différence, toutefois, concerne le type de milieu utilisé (gaz dans notre cas plutôt que solide). De plus, le milieu à analyser n'est, ici, pas translaté autour du point de focalisation comme habituellement dans les méthodes Z-scan. On peut préciser que différents travaux s'intéressent au phénomène d'autofocalisation ou de focalisation induite dans un milieu non linéaire soumis à de fortes intensités [90-93].

---

<sup>12</sup> Le principe du coronographe, mis au point par Bernard Lyot en 1929, consiste à reproduire artificiellement une éclipse solaire en plaçant un masque avec un diamètre apparent égal à celui du soleil. La faible luminosité de la couronne solaire devient alors visible.

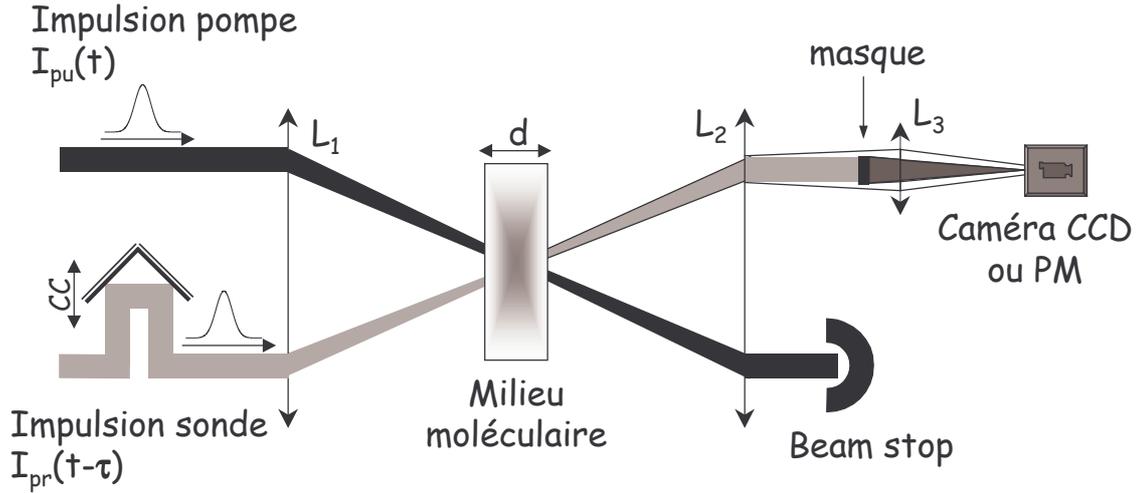


Figure 48 : Principe de la mesure par « coronagraphie » de la modification de diamètre de l'impulsion sonde. Les faisceaux sont focalisés puis recollimatés par les lentilles  $L_1$  et  $L_2$  de focales 300 mm ; le rayon des faisceaux au waist est de  $50 \mu\text{m}$ . Un coin de cube (CC) monté sur une platine permet d'ajuster le délai entre la pompe et la sonde. Le masque est placé après la lentille  $L_2$ , le signal résultant est focalisé sur le détecteur constitué d'une caméra CCD ou d'un photomultiplicateur.

Comme on peut le voir sur la figure précédente, le dispositif est très similaire à celui présenté dans le paragraphe §III.1.3.2 avec la technique de dépolarisation. Les différences principales concernent l'absence des polariseurs sur le trajet de la sonde ce rend qui le dispositif moins lourd et le réglage plus simple. Le masque, permettant d'éliminer la partie centrale du faisceau, est placé à proximité de la lentille  $L_2$ . Une dernière lentille  $L_3$  est nécessaire pour collecter le maximum de signal. Le profil spatial de l'impulsion pouvant atteindre le détecteur (après le milieu non linéaire) est décrit comme suit

$$I_s(r) = I_{\max} \exp\left[-2\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2\right] \quad (\text{IV-22})$$

avec  $w(z)$ , le diamètre du faisceau tenant compte de la défocalisation dans le milieu non linéaire. Si on élimine la partie centrale du faisceau à l'aide d'un masque, l'intensité qui passe autour du masque pour atteindre le détecteur vaut :

$$S \propto \frac{2\pi}{w(z)} \int_{R_c}^{\infty} r dr \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (\text{IV-23})$$

$$\propto \mathbf{n}_{R0}^2$$

où  $R_c$  est le diamètre du masque adapté au faisceau. Si on se réfère à l'équation IV-21 décrivant la taille des faisceaux en fonction de la variation d'indice, l'équation IV-23 est

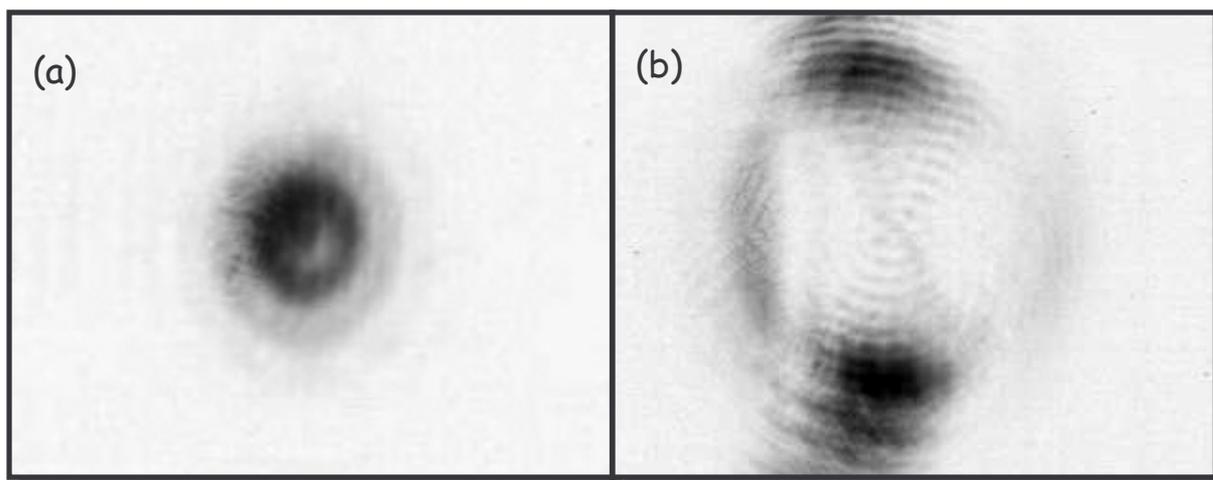
proportionnel à  $n_{R0}^2$ . En conséquence, le signal collecté est lié à la même observable que dans le chapitre précédent. On peut donc écrire

$$S \propto \left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)^2 \quad (\text{IV-24})$$

Les traces obtenues par cette méthode sont très similaires à celles correspondant à un signal homodyne avec la méthode de polarisation. En se basant sur l'équation IV-23, l'interprétation des pics périodiques en terme de rephasage du paquet d'onde et d'alignement des molécules est donc identique à celle donnée dans le chapitre précédent. Les résultats principaux sont présentés dans le paragraphe suivant.

## **IV.2 Résultats**

Les expériences ont été effectuées dans CO<sub>2</sub>. Nous avons fait varier la pression dans la cellule entre 0,1 bar et 1 bar. Les résultats présentés avec la caméra ont été obtenus pour des pressions proches de 1 bar puisque l'effet de défocalisation est plus important aux pressions plus élevées. A l'inverse, les mesures utilisant le tube photomultiplicateur sont effectuées à des pressions très basses puisque le détecteur est suffisamment sensible pour réagir aux variations d'intensité très faibles et également pour limiter la décroissance due aux collisions. Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de mesurer directement le diamètre du faisceau à l'aide de la caméra. Cependant la différence de diamètre du faisceau estimée au niveau de la caméra est de l'ordre de quelques micromètres ce qui est inférieur à la précision du dispositif. L'emploi de la caméra se limite donc à la vérification de la position du masque (détection sur fond noir) et de l'efficacité de détection (taille du masque suffisamment petite pour laisser passer la lumière lors de la défocalisation). Les images typiques obtenues avec et sans masque sont présentées dans la figure 49.

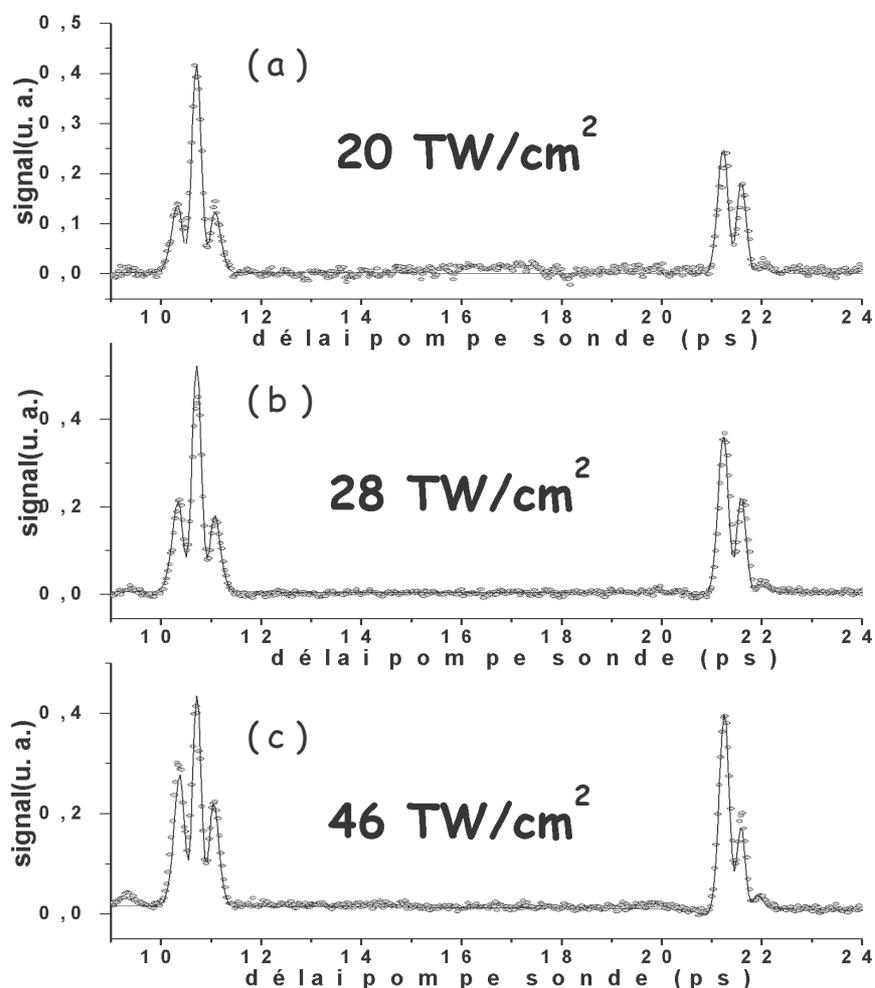


*Figure 49 : Images du faisceau obtenu par la caméra CCD au délai 0. (a) sans masque, la caméra étant placée juste après la lentille  $L_2$ . (b) avec masque. La caméra est alors placée après une troisième lentille.*

La figure 49 (a) est obtenue juste derrière la lentille  $L_2$ , endroit où la défocalisation est le plus visible. Sur la figure 49 (b), le masque a été placé derrière la lentille  $L_2$  et la caméra est positionnée après une troisième lentille (cf figure 48). La caméra ayant été déplacée d'une image à l'autre, les deux exemples présentés ici ne sont pas à la même échelle. Le délai entre la pompe et la sonde est nul sur ces images. Les variations d'indices dues à la rotation des molécules et à la déformation du nuage électronique s'additionnent entraînant une importante défocalisation du faisceau sonde. L'effet de défocalisation est plus important dans l'axe vertical. Cela s'explique par la géométrie non colinéaire des faisceaux : le croisement tend à favoriser l'interaction et la défocalisation selon l'axe vertical. Il est possible de reproduire l'évolution temporel du système en enregistrant une image à différent délai pompe sonde et en intégrant chacune d'elles pour obtenir la quantité de lumière totale qui atteint le détecteur. Il est cependant plus simple d'utiliser un photomultiplicateur qui remplit directement le rôle d'intégration. C'est donc avec ce type de détecteur que nous avons travaillé par la suite.

Les expériences suivantes ont pour but de s'assurer de la compatibilité de ce type de mesure avec le modèle décrivant l'alignement des molécules comme nous l'affirmons dans le paragraphe précédent. Dans ce cas, les collisions entre les molécules entraînent une légère décroissance du signal au cours du temps dont on doit tenir compte lors de la calibration du calcul numérique comme pour les acquisitions par technique de dépolarisation. Pour limiter au maximum ce problème, les résultats présentés ont été obtenus pour des pressions proches de 0,25 bar qui fournit un bon compromis entre l'amplitude et la décroissance du signal dans le temps. Les traces obtenues sont comparées avec les simulations numériques. Les résultats

de ces comparaisons sont présentés dans la figure 50. Ces figures montrent les traces de défocalisation en fonction du temps pour trois intensités différentes. Les pics sont interprétés comme un réalignement des molécules dans l'axe de polarisation de l'impulsion pompe ou une délocalisation dans un plan perpendiculaire à cet axe de polarisation. A plus fortes intensités, un fond continu apparaît qui est lié à un léger alignement permanent.



**Figure 50:** Signal de défocalisation obtenu dans  $\text{CO}_2$  pour différentes intensités de pompe. (points) : expériences, (traits continus) : simulations. Seuls les premiers et deuxièmes transitoires sont représentés. La pression dans la cellule est de 0,25 bar et la température est laissée à l'ambiante. Les intensités précisées sont celles utilisées dans la simulation numérique.

Le domaine temporel est ici limité de 9,5 ps à 23 ps (la période classique pour laquelle les pics sont reproduits à l'identique est de 42,7 ps (cf Figure 22)). Ces deux premiers pics suffisent à ajuster l'intensité et la pression avec une bonne précision. A ces deux paramètres d'ajustement, il convient d'ajouter un facteur d'échelle. Comme on peut le voir, l'accord entre l'expérience et la théorie est très satisfaisant. De plus, dans le cas présent, le rapport

intensité effective sur intensité crête mesurée est proche de 1 comme on peut le voir par les comparaisons suivantes,

$$(a) \quad 20 \text{ TW/cm}^2 \Leftrightarrow 22 \text{ TW/cm}^2$$

$$(b) \quad 28 \text{ TW/cm}^2 \Leftrightarrow 36 \text{ TW/cm}^2$$

$$(c) \quad 46 \text{ TW/cm}^2 \Leftrightarrow 54 \text{ TW/cm}^2$$

où la première intensité est l'intensité effective utilisée dans la simulation et la seconde est l'intensité crête mesurée. Le rapport moyen intensité de simulation sur intensité mesurée vaut 0,85, ce qui est très satisfaisant. On note que le profil des impulsions est pris en compte de manière *intrinsèque* dans la méthode de défocalisation puisque c'est le profil d'indice global qui crée l'effet mesuré. Dans le calcul, ce profil est donc directement intégré et le paramètre important est la variation d'indice au centre du faisceau  $n_{RO}$ . Par conséquent, l'intensité qui ajuste le mieux les courbes doit être comparée à l'intensité crête. La valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  extrait de la simulation correspond à un alignement au centre du faisceau.

### IV.3 Conclusion

La technique présentée dans ce chapitre exploite la défocalisation d'un faisceau sonde, consécutif au passage au travers d'un profil d'indice engendré par l'alignement périodique des molécules. Cette technique permet donc de mesurer l'alignement des molécules en régime femtoseconde. La sonde étant de faible intensité, elle ne perturbe pas le système (par l'ajout d'alignement, d'ionisation ni de dissociation des molécules par exemple) au même titre que la technique de polarisation. Les principaux avantages de cette technique reposent sur sa simplicité aussi bien au niveau du dispositif lui-même, qui requiert relativement peu d'éléments optiques, qu'en terme d'interprétation des résultats, qui fait appel à un formalisme très simplifié. On peut ajouter que la détection se fait sur fond noir ce qui facilite l'analyse des résultats et enfin que cette technique est relativement insensible aux petites variations de polarisation que peuvent induire les milieux dispersifs, ces problèmes étant à l'origine de certaines limitations intervenants dans la technique de polarisation. Parmi les inconvénients, il faut citer les approximations assez nombreuses mais nécessaires dans le modèle simplifié. De par ces approximations, le calcul n'est valable que dans le cadre d'un profil d'indice quadratique (première approximation d'un profil gaussien). Cette forme particulière n'est pas assurée aux très fortes intensités puisque la saturation de

l'alignement entraîne un aplatissement du profil d'indice dont l'effet sur le profil d'une impulsion n'est pas connu. Les approximations imposent également une limite inférieure de validité du modèle. La précision et la validité des résultats n'est donc assurée que pour des alignements moyens correspondant à une intensité crête inférieure à  $60 \text{ TW/cm}^2$ . Enfin, on peut préciser que la technique de ce chapitre mesure un effet global de variation d'indice sur le volume d'interaction par comparaison avec la technique de polarisation qui, elle, est associée à un effet localisée dans l'espace et moyenné sur le volume d'interaction. Le degré d'alignement extrait des calculs est donc, dans le cas présent, lié à l'alignement au centre du volume d'interaction. On peut ajouter qu'une mesure du front d'onde après la défocalisation pourrait nous fournir une information sur la forme réelle du gradient d'indice, responsable de la défocalisation, et donc sur la distribution spatiale de l'alignement.

---

## *Complément du chapitre IV : Calcul de la défocalisation*

---

Le calcul complet de la défocalisation induite par l'alignement des molécules étant un peu long, il n'a pas été inséré dans le corps du paragraphe §IV.1.2.2.3. Cependant, certaines approximations apparaissent plus clairement au cours du calcul. C'est pourquoi il est retranscrit dans ce complément.

La matrice de transfert complet est obtenu par la multiplication de deux matrices (éq. IV-20).

$$T = \begin{bmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_{nl}} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{z}{f_{nl}} & z \\ -\frac{1}{f_{nl}} & 1 \end{bmatrix}$$

La seconde matrice est valable dans le cas où  $w_0$  est petit pour pouvoir considérer une gradient d'indice quadratique. Une seconde approximation nécessaire consiste à négliger l'épaisseur  $d$  du milieu non linéaire (lentilles minces).

L'application aux faisceaux gaussiens (éq IV-17) nous donne

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{-\frac{1}{f_{nl}} + \frac{1}{q_0}}{\left(1 - \frac{z}{f_{nl}}\right) + z \frac{1}{q_0}}$$

On considère que le faisceau présente un front d'onde plan au point  $z=0$ . Le paramètre  $q_0$  vaut alors simplement

$$\frac{1}{q_0} = -j \frac{\lambda}{\pi w_0^2}$$

$$\text{et } \frac{1}{q(z)} = \frac{\left(-\frac{1}{f_{nl}} - j \frac{\lambda}{\pi w_0^2}\right) \left(\left(1 - \frac{z}{f_{nl}}\right) + j \frac{z \lambda}{\pi w_0^2}\right)}{\left(\left(1 - \frac{z}{f_{nl}}\right) - j \frac{z \lambda}{\pi w_0^2}\right) \left(\left(1 - \frac{z}{f_{nl}}\right) + j \frac{z \lambda}{\pi w_0^2}\right)}$$

En développant cette équation et en prenant la partie imaginaire qui nous fournit une information sur le rayon du faisceau, il vient

$$\frac{\lambda}{\pi w^2(z)} = \text{Im}\left(\frac{1}{q(z)}\right) = \frac{\left(1 - \frac{z}{f_{nl}}\right) \frac{\lambda}{\pi w_0^2} + \frac{z}{f_{nl}} \frac{\lambda}{\pi w_0^2}}{1 - \frac{2z}{f_{nl}} + \frac{z^2}{f_{nl}^2} + \left(\frac{z\lambda}{\pi w_0^2}\right)^2}$$

d'où

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2 \lambda^2}{\pi^2 w_0^4}\right) + w_0^2 \left(-\frac{2z}{f_{nl}} + \frac{z^2}{f_{nl}^2}\right).$$

Le premier terme correspond au diamètre  $w_L^2(z)$  du faisceau lors de la propagation dans un espace libre (eq IV-19). Le second terme est la correction apportée par la présence d'une lentille. Lorsque  $z$  est suffisamment grand alors deux approximations apparaissent. Premièrement, le terme de correction en  $z^2$  est prépondérant puisque  $z \gg f_{nl}$ . Deuxièmement,  $z$  est grand devant le paramètre confocal  $\rho_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  et donc  $\frac{z^2 \lambda^2}{\pi^2 w_0^4}$  est grand devant 1 ce qui

autorise la simplification suivante

$$w^2(z) = w_L^2(z) \left(1 + \frac{z^2}{f_{nl}^2} \frac{\pi^2 w_0^4}{z^2 \lambda^2}\right) = \boxed{w_L^2(z) \left(1 + \frac{16d^2 \rho_0^2 n_{R0}^2}{n_0^2 w_0^4}\right)}$$

avec  $f_{nl}$  explicité dans l'équation IV-6 et  $\rho_0$  décrit plus haut, on démontre l'expression IV-21 où l'on voit que la taille du faisceau évolue avec le carré de la variation d'indice. En pratique, il est nécessaire d'ajouter une lentille pour collimater le faisceau et effectuer la mesure. Cet ajout est possible sans contredire l'expression précédente à la condition que la focale  $f$  soit grande devant le paramètre confocal et supérieure à la focale non linéaire afin que les deux approximations  $z \gg f_{nl}$  et  $z \gg \rho_0$  soient déjà valables au niveau de la lentille. Il est alors possible de placer le masque (coronographe) proche de cette lentille est d'effectuer une mesure du champ transmis. Ces deux conditions sont respectées dans le domaine où nous travaillons puisque les mesures des conditions expérimentales indiquent une valeur de  $w_0 = 50 \mu\text{m}$  d'où un paramètre confocal d'environ 10 mm qui est effectivement très inférieur à la focale de 300 mm que nous utilisons. Quant à la lentille non linéaire, sa focale varie entre 25 mm et 250 mm pour une variation d'indice supérieure  $10^{-6}$  qui est une estimation raisonnable du gradient induit par l'alignement des molécules.

# Récapitulatif

- Une impulsion intense provoque une variation spatiale d'indice. Si on se restreint à une intensité inférieure à  $60 \text{ TW/cm}^2$ , le gradient d'indice reproduit à l'identique la forme de l'impulsion (gaussien dans notre cas)
- Dans un milieu moléculaire tel que  $\text{CO}_2$ , le gradient d'indice s'explique par l'alignement des molécules et revient à intervalles réguliers reflétant ainsi la dynamique moléculaire décrite dans le Chapitre II. L'observable est donc la moyenne thermique  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ .
- Les gradients d'indices (décrits en première approximation par un profil quadratique) peuvent s'apparenter à une lentille convergente ou divergente selon leur signe. Sous certaines conditions expérimentales, la taille du faisceau varie selon la règle  $\Delta(w)^2 \propto n_{R0}^2$  par rapport à sa taille sans lentille.
- Pour mesurer cette variation de taille, la technique la plus simple et efficace reprend le principe de l'éclipse (ou coronographie) en plaçant un masque sur le trajet de la sonde.
- Le signal résultant est collecté par un photomultiplicateur (ou une caméra) et varie en  $n_{R0}^2$  donc peut s'interpréter en terme de  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)^2$  qui décrit l'alignement des molécules dans le volume d'interaction.
- Les avantages de cette technique : sa simplicité de mise en œuvre et d'analyse, géométrie des faisceaux prise en compte de manière intrinsèque dans le calcul.
- Les inconvénients : validité limitée à des intensités pas trop élevées ni trop faibles.



---

# *Chapitre V - Diffraction par un réseau de molécules alignées*

---

Mots clés :

- ✓ Interférences optiques
- ✓ Réseau d'intensité, réseau de polarisation
- ✓ Modulation spatiale de l'alignement moléculaire
- ✓ Réseau d'indice, diffraction

## V.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre III que l'une des méthodes efficaces pour améliorer le degré d'alignement des molécules linéaires passe par un abaissement de la température rotationnelle. Cependant, cet abaissement de température nécessite l'emploi d'un dispositif fonctionnant sous vide (jet moléculaire). De fortes contraintes dans les hublots, s'accompagnant d'une biréfringence importante, apparaissent alors et jouent en défaveur de la méthode s'appuyant sur la dépolarisation d'une impulsion sonde (Chap III) qui, par définition, est très sensible à toute biréfringence additionnelle. Le signal hétérodyne obtenu n'est pas le plus adapté à l'analyse du degré d'alignement lorsque l'oscillateur local dû à la biréfringence est trop important et incontrôlable. Ce chapitre est donc consacré à la présentation et à l'exploitation d'une autre méthode de création et de mesure d'alignement moléculaire basée sur le principe du *mélange dégénéré à quatre ondes*. Les principaux avantages de cette méthode résident dans l'efficacité de détection et dans l'absence de sensibilité à la biréfringence des hublots, ces deux critères étant indispensables pour effectuer une mesure efficace de l'alignement en jet moléculaire.

### V.1.1 Présentation générale

Le principe général du dispositif est dérivé de la méthode de spectroscopie généralement nommée «DFWM» pour «Degenerate Four Wave Mixing» (mélange dégénéré à quatre ondes) qui, comme la méthode «RIPS» citée dans le paragraphe III.1.1, permet de sonder les cohérences rotationnelles des molécules [82, 94]. Cette méthode consiste à créer un réseau d'indice produit à l'intersection de deux impulsions d'intensité comparable. Une troisième impulsion de faible intensité peut alors être diffractée sur ce réseau. Le champ signal résultant est alors émis dans une direction particulière pour respecter les conditions d'accord de phase (conservation de la quantité de mouvement). On aperçoit déjà ici les caractéristiques propres à cette méthode :

- Elle nécessite *trois impulsions*. (i) Deux impulsions d'intensités équivalentes pour exciter le système moléculaire (suffisamment intenses pour aligner les molécules) et créer le réseau transitoire. (ii) Une impulsion sonde de faible intensité pour «lire» le réseau (rappelons que les méthodes précédentes ne nécessitent que deux impulsions).

- Le signal est émis dans une *direction* privilégiée *différente* de la direction de propagation de l'impulsion sonde. Cette particularité garantit une détection sur fond noir et participe à l'amélioration de la sensibilité de la mesure.

- Du fait de la création d'un réseau, la variation d'indice liée à l'alignement moléculaire ne suit pas simplement le profil spatial de l'impulsion, comme dans le cas des deux premières méthodes présentées, mais reflète la modulation spatiale du champ lumineux. Cette modulation correspond, selon la configuration des deux pompes, aux *interférences optiques* ou à la modulation de la polarisation.

Nous verrons dans ce chapitre les différentes possibilités de modulation optique à notre disposition ainsi que les avantages et inconvénients de chacune d'elles, les deux possibilités évoquées étant liées à la polarisation relative des deux pompes. Cette technique sera appliquée à la création et à la mesure de l'alignement moléculaire à température ambiante (afin de confirmer l'équivalence de cette méthode par rapport à la méthode de polarisation), puis à *basse température*, puisque cette méthode est particulièrement adaptée aux contraintes qu'impose l'utilisation d'un jet moléculaire. Mais avant cela, le dispositif, et principalement la géométrie particulière permettant d'obtenir les franges d'interférence ou le réseau de polarisation, sera présenté.

### **V.1.2 Dispositif expérimental**

L'intérêt particulier de la technique de réseau transitoire réside dans la direction de propagation du champ signal qui permet de filtrer spatialement tous les faisceaux incidents qui pourraient perturber la mesure. A titre de comparaison, dans la méthode de polarisation, le champ signal est détecté dans la même direction que celle de la sonde à l'aide d'un polariseur. De la même façon, la défocalisation du faisceau est déterminée en éliminant la partie centrale (correspondant à la sonde) à l'aide d'un masque. Dans ces conditions, il est évidemment plus délicat d'assurer une détection sur fond noir contrairement au dispositif présenté ici.

Le montage utilisé pour cette expérience est, dans l'ensemble, similaire à celui présenté pour la technique de polarisation. Il est présenté sur la Figure 51.

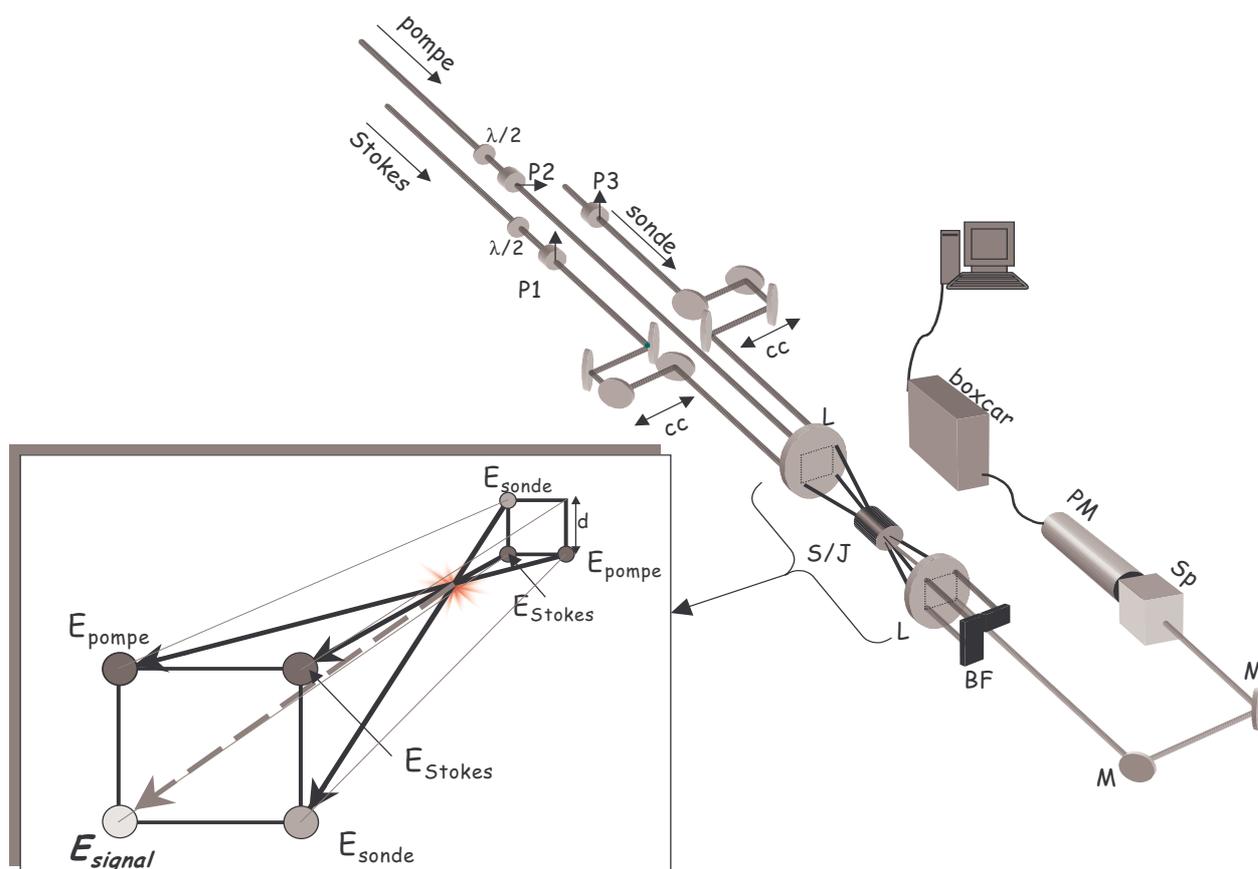


Figure 51 : Montage expérimental. *M* : miroirs, *P1*, *P2*, *P3* : polariseurs, *cc* : coins de cube, *L* : lentilles, *BF* : blocage des faisceaux, *Sp* : spectromètre, *PM* : photomultiplicateur, *S/J* : cellule statique ou jet moléculaire. Encadré : croisement des faisceaux pour le mélange dégénéré à quatre ondes dans la configuration dite « folded boxcar »

Pour des raisons de facilité, les deux pompes seront parfois distinguées en pompe et Stokes bien que leurs rôles soient parfaitement identiques. Les faisceaux pompe, Stokes et sonde sont obtenus à partir de la séparation en trois parties du faisceau délivré par le laser décrit dans le paragraphe §III.1.3.1. On s'attache particulièrement à ce que les parties pompe et Stokes soient d'intensité équivalente alors que la sonde doit être de faible intensité pour assurer une mesure *non intrusive* de l'alignement. Les deux pompes sont synchronisées à l'aide d'un coin de cube. Leurs amplitudes ainsi que leurs polarisations sont contrôlées par l'intermédiaire d'une lame  $\lambda/2$  suivie d'un polariseur. Dans l'exemple présenté dans la figure 51, la pompe est polarisée horizontalement alors que le faisceau Stokes est polarisé verticalement. L'intérêt de cette configuration sera discuté dans la suite de ce chapitre. Le coin de cube installé sur le trajet de la sonde permet de faire varier le délai entre les pompes et la sonde au cours de l'expérience. Ce délai est contrôlé par ordinateur. La focalisation et la recollimation des faisceaux sont assurées par deux lentilles de focale 300 mm. La taille des faisceaux au « waist » est de 40  $\mu\text{m}$ . Le croisement s'effectue dans une cellule statique (température ambiante) ou en jet moléculaire (basse température). Le détail de la géométrie

de croisement des faisceaux est développé dans la partie encadrée en bas à gauche de la figure 51. Dans cette configuration, appelée « folded boxcar », les trois faisceaux incidents sont parallèles entre eux (avant focalisation) et inscrits dans un carré de côté  $d^{13}$ . Les deux pompes synchronisées entre elles produisent, en interagissant avec les molécules constituant le milieu, un réseau d'indice qui va diffracter la sonde décalée temporellement. Le champ résultant est émis dans une direction qui satisfait aux conditions d'accord de phase (conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie du système). Ces conditions peuvent se traduire par le système d'équation suivant

$$\begin{aligned}\vec{k}_{sig} &= \vec{k}_p - \vec{k}_{Sto} + \vec{k}_s \\ \omega_{sig} &= \omega_p - \omega_{Sto} + \omega_s = \omega\end{aligned}\tag{V-1}$$

où  $\vec{k}_{sig}$ ,  $\vec{k}_p$ ,  $\vec{k}_{Sto}$  et  $\vec{k}_s$  sont les vecteurs d'onde des champs signal, pompe, Stokes et sonde respectivement. Les pulsations  $\omega_{sig}$ ,  $\omega_p$ ,  $\omega_{Sto}$  et  $\omega_s$  sont toutes égales à  $\omega=2\pi c/\lambda_0$  avec  $\lambda_0=800$  nm la longueur d'onde dans le vide fixée par le dispositif laser. Après le croisement, les faisceaux pompe, Stokes et sonde sont finalement bloqués et le signal est dirigé sur un photomultiplicateur suivi d'un échantillonneur (boxcar). Un spectromètre est placé devant le photomultiplicateur afin d'améliorer le filtrage spatial des pompes. Le résultat est affiché et enregistré par ordinateur.

Le réseau d'indice transitoire se reproduit à intervalles réguliers en fonction du réalignement périodique des molécules que l'on a décrit dans les chapitres précédents. L'amplitude du signal diffracté est liée à l'amplitude du réseau d'indice et donc à l'alignement des molécules. La nature de ces réseaux reste cependant à définir. C'est ce que nous nous proposons de faire dans le paragraphe suivant.

<sup>13</sup> D'autres applications peuvent employer le mélange dégénéré à quatre ondes dans des configurations différentes du « folded boxcar » utilisé ici (par exemple contre-propagatif pour les miroirs à conjugaison de phase [95]

He G. S., "Optical phase conjugation: Principles, techniques and applications", *Pro. Qu. Elec.*, **26**, 131 (2002)) mais la configuration présentée dans ce paragraphe est la plus adaptée pour les techniques de type pompe-sonde en régime ultracourt du fait de la résolution spatiale et de l'efficacité de détection qu'elle autorise.

## V.2 Création de l'alignement au croisement de deux faisceaux polarisés linéairement

### V.2.1 Position du problème

Selon la polarisation respective des deux faisceaux pompes, le réseau issu de l'interaction des deux pompes sera de nature très différente et l'alignement des molécules en sera forcément affecté. Dans ce travail, deux possibilités ont été explorées pour créer l'alignement moléculaire. L'une utilise *les interférences optiques* au croisement de deux impulsions polarisées *parallèlement*, l'autre s'appuie sur la *modulation de la polarisation* lorsque ces deux impulsions sont polarisées *perpendiculairement*.

### V.2.2 Polarisation parallèles

Considérons deux impulsions polarisées verticalement (selon  $z$ ) qui se croisent avec un angle  $\Theta$  petit. On se limitera ici encore au cas où le paramètre confocal est assez grand pour pouvoir raisonner avec des fronts d'ondes plans comme on le voit dans la Figure 52.

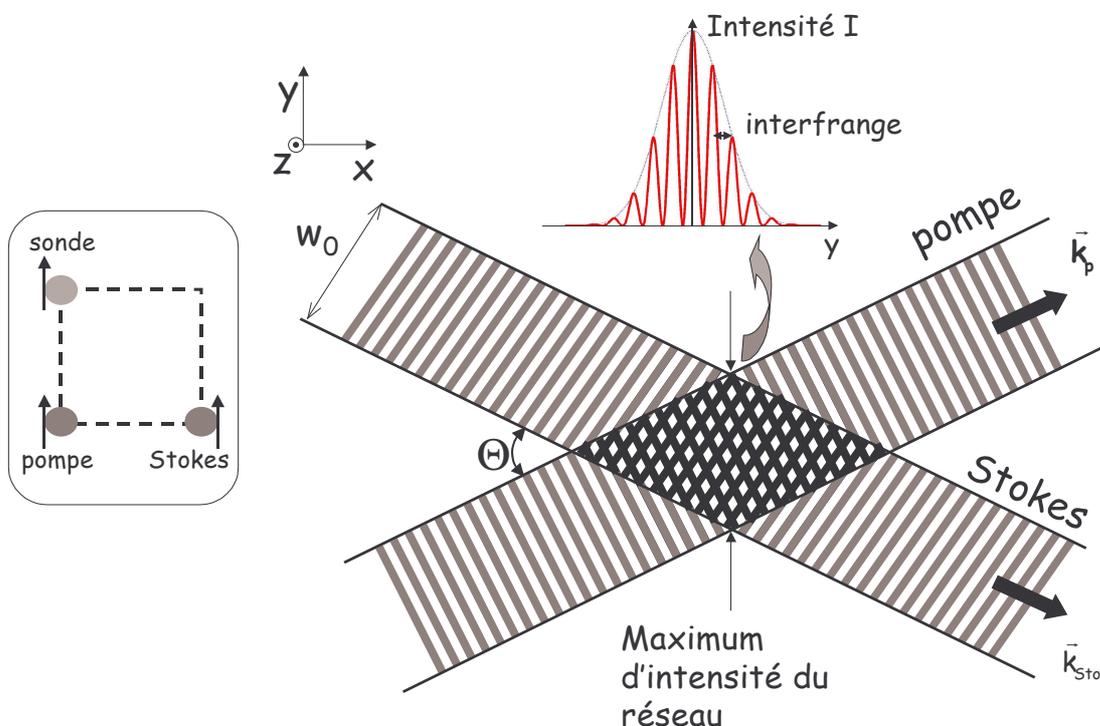


Figure 52 : Représentation du réseau créé par le croisement de deux champs électriques polarisés verticalement. Les zones d'intensité élevées sont plus foncées. (en haut) Distribution d'intensité dans l'axe de recouvrement complet des impulsions. (à gauche) positions respectives et polarisations des faisceaux avant le croisement. Le signal sera détecté dans la direction correspondant au quatrième coin, libre, du carré.

Au point de recouvrement des faisceaux pompe et Stokes (illustré dans la figure 52), les deux champs s'additionnent en donnant lieu à des interférences optiques de telle sorte que le champ total s'écrit :

$$\vec{E}_{tot} = A_p \exp(i(\omega t - \vec{k}_p \cdot \vec{r})) \vec{e}_z + A_{Sto} \exp(i(\omega t - \vec{k}_{Sto} \cdot \vec{r})) \vec{e}_z \quad (V-2)$$

où  $A_p=A_{Sto}=A$  sont les amplitudes des champs pompe et Stokes de fréquence  $\omega$ ,  $\vec{e}_z$  la polarisation et  $\vec{k}_p$  et  $\vec{k}_{Sto}$ , les vecteurs d'onde des champs. Sachant que la norme de ces vecteurs d'onde est identique  $\|\vec{k}_p\| = \|\vec{k}_{Sto}\| = k = \frac{2\pi n_0}{\lambda_0}$  et que leur décomposition selon les axes x et y vaut

$$\begin{aligned} k_x &= k \cos \frac{\Theta}{2} \\ k_y &= \pm k \sin \frac{\Theta}{2} \end{aligned} \quad (V-3)$$

la valeur de  $k_y$  étant positive pour le champ pompe et négative pour le Stokes (fig 52), l'expression de l'intensité lumineuse s'écrit alors

$$I \propto |E|^2 \propto 4A^2 \cos^2 k_y y. \quad (V-4)$$

Cette expression est maximale lorsque  $k_y y$  vaut  $p\pi$  (avec  $p$  entier). On en déduit que l'interfrange du système d'interférences vaut

$$i = \frac{\lambda_0}{2n_0 \sin \frac{\Theta}{2}} \quad (V-5)$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu, et  $\Theta$  l'angle de croisement entre les deux faisceaux. Selon nos conditions expérimentales, où nous considérons un faisceau de 40  $\mu\text{m}$  de rayon au point de focalisation et un angle  $\Theta$  valant approximativement  $2^\circ$ , on peut estimer que le réseau d'intensité présente environ 5 à 6 franges selon l'axe y (cf fig 52). Dans l'idéal, une dizaine de franges est conseillé pour obtenir un bon signal de diffraction [96]. Le compromis adopté lors des expériences entre le nombre de franges (5 à 6, nombre qui augmente avec l'angle  $\Theta$ ) et le volume d'interaction dont dépend l'amplitude du signal (et qui diminue lorsque  $\Theta$  augmente) est suffisamment proche du cas optimal pour fournir un signal satisfaisant.

Le profil d'intensité obtenu par les interférences optiques se répercute sur les molécules par la formation d'une modulation spatiale de l'alignement moléculaire qui suit l'intensité lumineuse. Voyons donc comment l'intensité du signal diffracté peut être liée à

l'évolution de ce réseau d'alignement. Pour cela, il faut calculer l'observable du système qui est, par définition, proportionnelle à l'intensité du champ rayonné. Reprenons donc le principe du calcul présenté dans le complément du chapitre III et appliquons-le à la polarisation de la sonde (verticale) rencontrée dans ce dispositif. Dans ce cas, le dipôle induit prend la forme suivante :

$$\vec{\mu}_{0s}(t) \propto \bar{\alpha}_L \cdot E_s \vec{e}_z \propto \bar{\alpha} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \sin \psi \cos \theta \sin \theta \rangle(t) \\ \langle \cos \psi \cos \theta \sin \theta \rangle(t) \\ \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{V-6})$$

où  $\bar{\alpha}_L$  est la polarisabilité d'une molécule à symétrie axiale décrite dans l'équation C-III-4 (p. 72). Dans le cas d'une interaction avec un champ polarisé linéairement, il n'y a pas de termes d'interaction faisant intervenir l'angle  $\psi$ , de sorte que les valeurs moyennes de  $\langle \cos \psi \rangle$  et  $\langle \sin \psi \rangle$  restent nuls. Les deux premières composantes du dipôle  $\vec{\mu}_{0s}$  s'annulent, le champ rayonné s'écrit simplement :

$$E_{\text{signal}}(t) \propto \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{V-7})$$

Dans cette expression, le terme  $\bar{\alpha}$  décrit simplement un effet d'indice linéaire qui n'est pas observé par la technique de mesure que nous appliquons. L'effet non linéaire qui nous intéresse est exprimé, dans cette équation, par le second terme qui décrit l'alignement des molécules revenant à intervalles réguliers après l'extinction des pompes. Seule cette partie rotationnelle participe au signal dont l'intensité est liée à  $\left( \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)^2$ , ce qui est parfaitement identique au signal homodyne observé par les techniques précédentes. Le calcul numérique correspondant à l'expérience ainsi que l'analyse du signal collecté seront donc en tout point analogues à ce qui a été fait dans les chapitres III et IV.

Enfin, et pour anticiper sur l'interprétation des résultats obtenus dans le paragraphe §V.3.1.1, il est utile de mentionner un problème majeur qui apparaît lorsqu'on utilise ce type de réseau d'intensité. En effet, l'intensité lumineuse obtenue par ce type de réseau est ponctuellement très importante puisqu'elle peut atteindre, sur les franges brillantes, jusqu'à quatre fois l'intensité d'une impulsion seule (Eq V-4). Ces intensités très importantes provoquent l'ionisation des molécules et donc une densité d'électrons élevée en un point de l'espace donné. La variation d'indice qui résulte de cette forte densité d'électrons libres ( $\Delta n$  est directement proportionnel à cette densité :  $\Delta n \propto -n_e$ ) suit la modulation spatiale de

l'intensité exactement comme le fait la modulation d'indice due à l'alignement des molécules et, naturellement, l'effet sur une impulsion sonde est le même. Le signal dû à l'ionisation des molécules s'ajoute à celui provenant de leur alignement, devenant rapidement le plus important (voire le seul visible) à mesure que l'on s'approche de l'intensité de saturation de l'ionisation. Cet effet d'ionisation représente une limite forte à la mesure de l'alignement moléculaire à partir d'interférences optiques. Afin de s'en affranchir, nous pouvons utiliser une autre variante du mélange dégénéré à quatre ondes qui fait intervenir deux impulsions pompes polarisées *perpendiculairement* et qui n'est pas perturbée par l'ionisation des molécules.

### V.2.3 Polarisation perpendiculaires

Dans une configuration où les impulsions pompe et Stokes sont polarisées à 90° l'une de l'autre, le réseau auquel on aboutit est de nature totalement différente puisqu'il n'y a pas, à proprement parler, d'interférences optiques. Pour s'en rendre compte, reprenons le calcul précédent en mettant en avant les différentes polarisations.

$$\begin{aligned}\vec{E}_{tot} &= A_p \exp[i(\omega t - \vec{k}_p \cdot \vec{r})] \vec{e}_y + A_{Sto} \exp[i(\omega t - \vec{k}_{Sto} \cdot \vec{r})] \vec{e}_z \\ &= A \exp[i(\omega t - k_x x)] \left[ e^{-ik_y y} \vec{e}_y + e^{ik_y y} \vec{e}_z \right]\end{aligned}\quad (V-8)$$

Pour faire ressortir les polarisations qui apparaissent en fonction de la phase, on peut écrire cette équation de la façon suivante.

$$\vec{E}_{tot} = A \exp[i(\omega t - k_x x - k_y y)] \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ e^{i\phi} \end{vmatrix} \quad (V-9)$$

où  $\phi=2k_y y$  est la phase relative entre les deux champs électriques. On voit apparaître dans cette écriture la dépendance spatiale de la polarisation.

✓ Ainsi lorsque  $\phi=0$  alors la polarisation du champ électrique prend la forme

$$\vec{e}_{tot}(\phi = 0) = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} \quad (V-10)$$

qui correspond à une polarisation linéaire orientée à +45°

✓ pour  $\phi=\pi/2$ , on a

$$\vec{e}_{tot}\left(\phi = \frac{\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (\text{V-11})$$

qui décrit une polarisation circulaire droite.

✓  $\phi = \pi$ : polarisation linéaire orientée à  $-45^\circ$

$$\vec{e}_{tot}(\phi = \pi) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{V-12})$$

✓  $\phi = 3\pi/2$  : polarisation circulaire gauche

$$\vec{e}_{tot}\left(\phi = \frac{3\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad (\text{V-13})$$

Ici, l'origine des phases est pris sur une polarisation linéaire à  $+45^\circ$ . Il est possible de déterminer la périodicité de ce système c'est-à-dire la distance transverse pour laquelle la polarisation redevient linéaire à  $+45^\circ$ . Cette interfrange est la même que celle donnée dans l'équation V-5. La modulation de polarisation sur une « frange » est présentée dans la Figure 53 en fonction de la phase  $\phi$ . On y voit l'alternance de polarisations linéaires et circulaires entre lesquelles s'intercalent des polarisations elliptiques. En champ faible, il est possible de décomposer ce réseau de polarisation en quatre réseaux d'intensités<sup>14</sup> [97-99] ce qui facilite l'analyse. Cependant, dès qu'on augmente l'intensité, un autre traitement est nécessaire pour traduire l'alignement des molécules induit par chaque polarisation présente dans le milieu.

<sup>14</sup> Ces quatre réseaux d'intensité sont distingués en deux réseaux d'intensités avec des polarisations linéaires à  $+45^\circ$  et  $-45^\circ$  respectivement et deux réseaux d'intensités avec des polarisations circulaires droite et gauche. Ces réseaux sont décalés spatialement les uns par rapport aux autres.

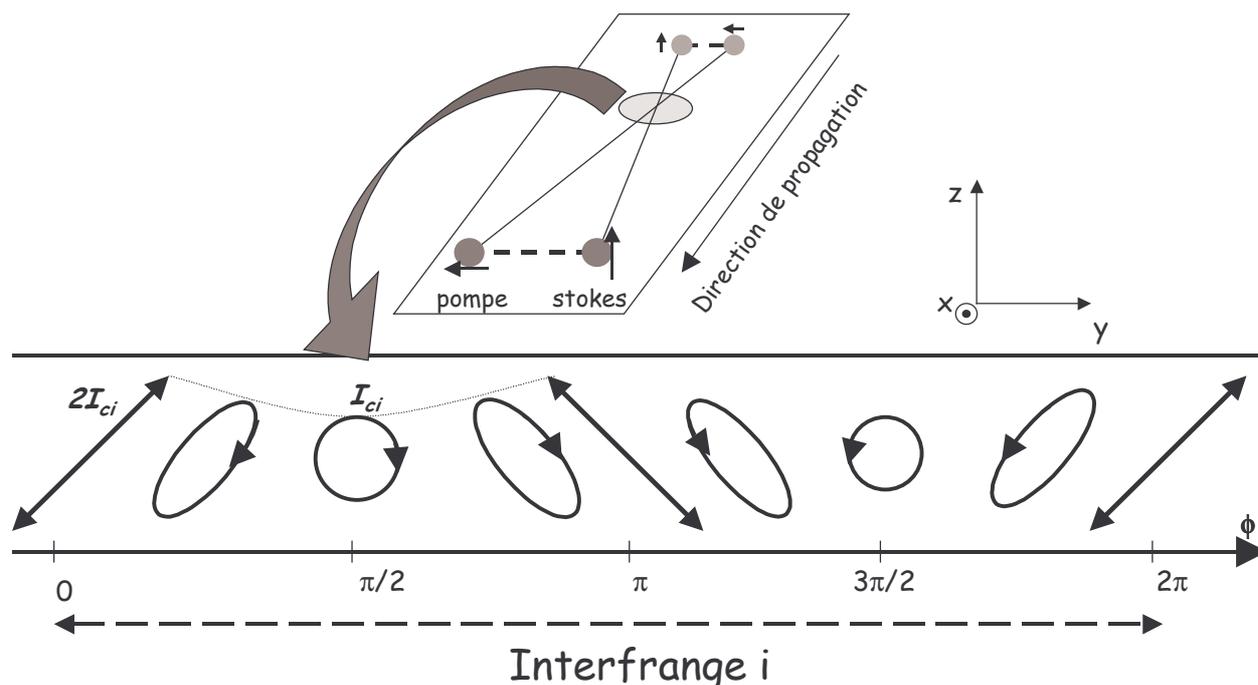


Figure 53 : Croisement et polarisation des faisceaux (en haut). Réseau de polarisation créé à l'intersection de deux faisceaux polarisés perpendiculairement (en bas).

Sur cette figure, on remarque que l'intensité instantanée est deux fois plus faible pour une polarisation circulaire que pour une polarisation linéaire et ceci avec la même énergie. Ceci s'explique par le fait que l'énergie est répartie sur le plan de polarisation contrairement aux polarisations linéaires où toute l'énergie est concentrée sur un axe. Précisons toutefois que l'intensité instantanée citée ici est directement proportionnelle à  $E^2$ . Le choix de cette définition permet de tenir compte de l'ionisation des molécules dans le milieu qui est liée à cette grandeur plutôt qu'à la définition « classique » de l'intensité utilisée dans le reste de ce manuscrit<sup>15</sup>. Dans la suite, nous précisons la définition uniquement lorsqu'il s'agira d'intensité instantanée. Dans le cas contraire, la définition employée sera la définition classique.

Chacune de ces polarisations produit un alignement dans une direction qui lui est propre. Commençons par voir ces différentes directions séparément avant de vérifier s'il est possible de les traiter de manière similaire avec un même axe de quantification.

<sup>15</sup> La définition « classique » donne une grandeur qui est moyennée sur une période optique. Dans ce cas, l'intensité devient identique pour polarisation circulaire et linéaire et on retrouverait un milieu homogène en intensité en présence d'un réseau de polarisation. Cette définition ne permet pas de tenir compte de l'ionisation inhomogène qui a lieu dans le volume d'interaction.

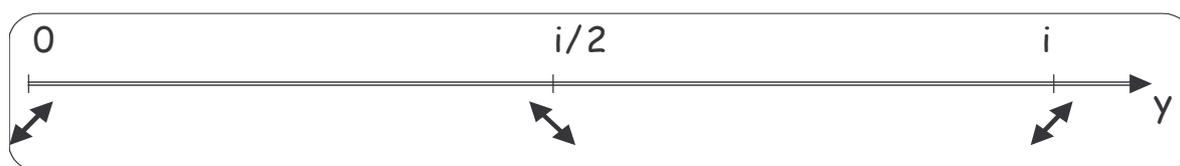
*Polarisations linéaires*

Figure 54 : Polarisation linéaires présentes dans le réseau de polarisation décalées de  $i/2$ .

Les deux polarisations linéaires présentes dans le système sont orientées à  $90^\circ$  l'une de l'autre et séparées spatialement d'une demi interfrange. La figure 54 reprend leurs positions respectives avec pour origine la polarisation linéaire à  $+45^\circ$ . On sait que chaque polarisation aligne dans sa direction propre. Donc, au même instant, une partie des molécules présentes dans le milieu peut être alignée selon la direction à  $+45^\circ$  et une autre partie à  $-45^\circ$ . L'effet est le même pour les délocalisations planaires.

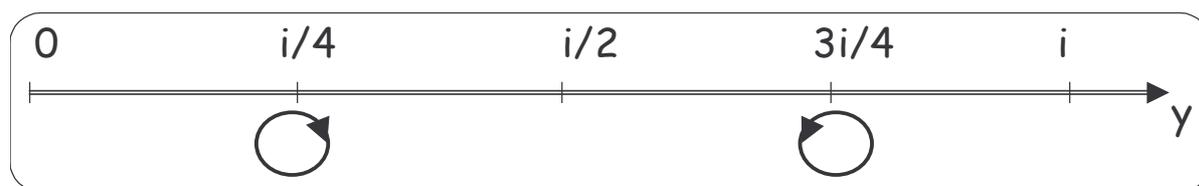
*Polarisations circulaires*

Figure 55 : Polarisation circulaires présentes dans le système de « franges ».

Pour estimer l'alignement des molécules avec des polarisations circulaires, représentées dans la figure 55 dans le même repère que dans la figure précédente, il faut reprendre le Hamiltonien d'interaction. Si on prend l'axe de quantification  $z$  dans la direction perpendiculaire au plan de polarisation, ce Hamiltonien est le même que celui d'une polarisation linéaire [11] (à un facteur près) avec un signe opposé ( $V_\alpha = +\frac{1}{8}\Delta\alpha\cos^2\theta$ )<sup>16</sup>. Les transitions sont identiques à une polarisation linéaire et la périodicité de l'évolution post impulsion est donc inchangée. Etant donné le signe positif de l'interaction  $V_\alpha$ , la phase de cette évolution est inversée, c'est-à-dire que, immédiatement après le passage de l'impulsion, les molécules sont délocalisées dans le plan de polarisation. De même, l'alignement des molécules a lieu sur le premier transitoire à 10,6 ps (pour une polarisation linéaire, l'alignement a lieu sur le troisième transitoire à 32,4 ps tandis que le

<sup>16</sup> Lors d'une interaction avec une polarisation linéaire, le signe de l'interaction est négatif (cf eq III-8-b). De plus, le terme constant  $\bar{\alpha}$  est omis dans cette expression car il ne joue pas de rôle dans l'interaction.

premier transitoire correspond à une délocalisation planaire (cf fig 12)) et s'effectue selon le nouvel axe z. La distribution selon l'angle azimutal  $\psi$  reste isotrope.

Le dispositif de détection utilisé dans notre expérience s'appuie sur une sonde polarisée verticalement. De plus, un polariseur orienté horizontalement est placé derrière la cellule. Dans ce cas, l'observable obtenue, et donc le signal récolté, est nulle (voir plus loin). On peut alors considérer ces polarisations circulaires comme les « franges sombres » du réseau de polarisation.

### *Polarisations elliptiques*

La principale particularité provient du fait que les transitions entre les sous états magnétiques  $m$  sont maintenant possibles ( $\Delta m = 0, \pm 2$ ). Ces transitions se répercutent sur la distribution angulaire selon l'angle  $\psi$  qui devient localisé. Au contraire, dans les cas particuliers vus plus haut (polarisations linéaire et circulaire), la symétrie de l'excitation laisse cet angle libre et la distribution selon  $\psi$  reste isotrope. Dans le cas présent, la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  n'est, à priori, plus suffisante pour décrire l'alignement moléculaire. En toute rigueur, il faudrait tenir compte de la valeur de  $\langle \cos^2 \psi \rangle$  afin de décrire correctement l'alignement moléculaire qui a lieu simultanément dans deux directions privilégiées : l'axe perpendiculaire à l'ellipse de polarisation (référence pour l'angle  $\theta$ ) d'une part et le grand axe de cette même ellipse (référence pour l'angle  $\psi$ ). Ainsi une valeur  $\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$  correspond à un alignement selon z et  $\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$  à une délocalisation dans le plan xy de l'ellipse comme on l'a déjà vu dans les chapitres précédents. De la même façon, la valeur de  $\langle \cos^2 \psi \rangle$  pour une distribution isotrope sur l'angle  $\psi$  vaut 1/2. Si  $\langle \cos^2 \psi \rangle > 1/2$ , cela correspond à un angle  $\psi$  petit c'est-à-dire une localisation angulaire des molécules autour de l'axe x (défini par le grand axe de l'ellipse de polarisation). A l'inverse,  $\langle \cos^2 \psi \rangle < 1/2$  signifie que l'angle  $\psi$  est proche de  $90^\circ$  ce qui veut dire que les molécules se situent préférentiellement dans un plan perpendiculaire à l'axe x. La combinaison de ces deux éléments fournit une information complète sur la localisation angulaire des molécules à tout instant.

### *Hamiltonien général*

Les conclusions précédentes sur l'alignement des molécules linéaires en fonction de la polarisation sont tirées d'un même Hamiltonien qui permet de décrire le cas général d'une polarisation elliptique jusqu'aux cas particuliers linéaires et circulaires [100]. Ce Hamiltonien prend la forme suivante :

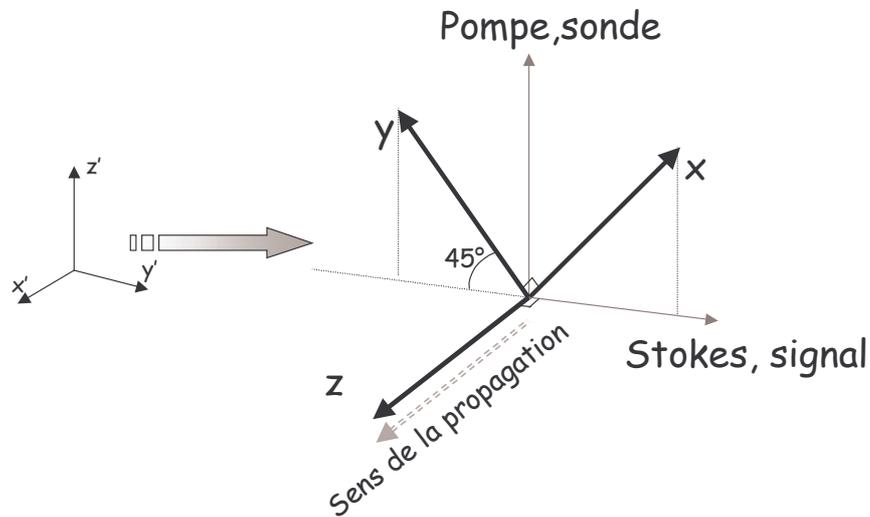
$$H_{\text{eff}}(t) = H_0 - \frac{\Delta\alpha}{4} \varepsilon^2(t) \sin^2 \theta [(a^2 - b^2) \cos^2 \psi + b^2] \quad (\text{V-14})$$

avec  $H_0$  le Hamiltonien du rotateur rigide,  $\Delta\alpha$  la polarisabilité de la molécule,  $\varepsilon(t)$  le profil temporel de l'impulsion,  $\theta$  et  $\psi$  les angles polaire et azimutal, avec l'axe  $z$  défini selon l'axe de propagation (perpendiculaire au plan  $(x,y)$  de l'ellipse de polarisation). Enfin  $a$  et  $b$  sont les paramètres de l'ellipticité de la polarisation qui permettent de définir le champ de fréquence  $\omega$  ainsi :

$$\vec{\varepsilon}(t) = \varepsilon(t) (a \cos \omega t \vec{e}_x + b \sin \omega t \vec{e}_y) \quad (\text{V-15})$$

avec  $a^2 + b^2 = 1$ . si  $a=0$  ou  $1$ , on retrouve une polarisation linéaire dirigée selon  $x$  ou  $y$  dans le repère présenté dans la figure 56. De même, si  $a=b=\sqrt{2}/2$ , la polarisation est circulaire. On remarque, dans ce dernier cas, que l'interaction avec l'angle  $\psi$ , dans l'équation V-14, disparaît ce qui montre que sa distribution reste isotrope. A partir de ce Hamiltonien, on peut calculer les interactions entre les états rotationnels quelque soit la polarisation et en déduire, avec l'observable adaptée, le degré d'alignement du milieu.

### Calcul de l'observable



**Figure 56 :** A gauche, ancien repère  $(x',y',z')$  utilisé dans les calculs précédents avec  $z'$  vertical fixé sur la direction de polarisation de la pompe. A droite, nouveau repère  $(x,y,z)$  avec  $z$  selon la direction de propagation de la pompe et  $x$  selon la direction de polarisation linéaire ( $\hat{a}+45^\circ$ ) du réseau de polarisation défini plus haut. La pompe et la sonde sont polarisées verticalement tandis que le faisceau Stokes est polarisé linéairement.

Dans ce nouveau repère  $((x,y,z))$ , on peut déterminer l'observable à partir du tenseur de polarisabilité (éq C-III-4, complément du chapitre III) et de la polarisation de la sonde qui se retrouve désormais à  $45^\circ$  de l'axe  $x$ . On obtient alors un dipôle de la forme suivante

$$\bar{\mu}_{RP}(t) \propto \bar{\alpha}_L E_s \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{matrix} \propto \begin{bmatrix} \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \sin^2 \theta \sin^2 \psi \rangle(t) - \frac{1}{3} \right) - \Delta\alpha \langle \sin^2 \theta \cos \psi \sin \psi \rangle(t) \\ - \Delta\alpha \langle \sin^2 \theta \cos \psi \sin \psi \rangle(t) + \bar{\alpha} + \Delta\alpha \left( \langle \sin^2 \theta \cos^2 \psi \rangle(t) - \frac{1}{3} \right) \\ \Delta\alpha \langle \sin \theta \cos \theta \rangle(t) (\langle \sin \psi \rangle(t) - \langle \cos \psi \rangle(t)) \end{bmatrix}. \quad (\text{V-16})$$

En pratique, un polariseur  $\hat{e}_A$  orienté horizontalement a été placé à la sortie de la cuve afin d'aider à éliminer les éventuels problèmes de diffusion et améliorer le rapport signal sur bruit. Il faut donc en tenir compte dans l'observable mesurée qui devient

$$\bar{\mu}_{RP}(t) \cdot \hat{e}_A \propto \Delta\alpha \langle \sin^2 \theta \rangle(t) (2 \langle \sin^2 \psi \rangle(t) - 1). \quad (\text{V-17})$$

Cette observable est obtenue dans le nouveau repère où l'axe de référence se trouve selon la direction de propagation et elle est valable quelque soit la polarisation de l'excitation (seul le résultat du calcul d'interaction varie). Or on sait que le même calcul d'observable effectuée pour une polarisation linéaire (par exemple celle à  $+45^\circ$ ) avec l'axe de référence pris selon la direction de polarisation, aboutit à l'observable  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)$  où  $\theta_{+45}$  est l'angle entre la molécule et l'axe de polarisation à  $+45^\circ$ . Ce résultat étant invariant quelque soit le référentiel choisi, et à fortiori par rotation du repère, on peut considérer que l'observable (V-17) est équivalente à  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)$  pour une polarisation linéaire. On peut également vérifier numériquement que cette observable (V-17) aboutit, pour une intensité similaire, à la même forme de signal quelque soit la polarisation avec un facteur d'amplitude (un extremum (positif ou négatif selon la direction à  $+45^\circ$  ou  $-45^\circ$ ) pour les polarisations linéaires et un minimum (nul) pour les polarisations circulaires). Ceci n'est vrai que jusqu'à une certaine intensité de pompe. Au delà de cette intensité critique, la forme change très rapidement et l'équivalence entre l'observable présenté en V-17 et  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)$  n'est plus assurée. A température ambiante, cette intensité critique est supérieure à l'intensité de saturation de l'alignement qu'on a déjà estimée proche de 200 TW/cm<sup>2</sup>. On peut donc conclure qu'il est possible, dans certaines limites, de faire tout le calcul du Hamiltonien d'interaction comme pour une polarisation linéaire en incluant le facteur d'amplitude suivant la polarisation. Le résultat est identique au calcul effectué en tenant compte des polarisations différentes en chaque point de l'espace. Le facteur d'amplitude ne joue pas, a priori, sur la forme du signal mais seulement sur son amplitude. Il n'entraîne qu'une faible diminution de l'efficacité de détection qui n'est pas prise en compte dans les calculs puisque l'amplitude du signal est reproduite par un facteur arbitraire.

Evidemment, la valeur de  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle$  extraite de ces calculs ne peut pas aboutir à une interprétation précise de l'alignement des molécules puisque la direction de l'alignement est différente en chaque point (en fonction de la polarisation). Il peut cependant fournir une indication claire (bien que relative) sur le degré global de l'alignement moléculaire par rapport à l'axe de polarisation de la sonde.

### ***Différence entre le signal d'ionisation et le signal d'alignement***

Comment nous l'avons dit, la configuration de polarisations perpendiculaires permet de s'affranchir des problèmes liés à l'ionisation des molécules qui masque le signal d'alignement lors des expériences en configuration de polarisations parallèles. Nous allons montrer pour quelles raisons cette configuration est insensible à l'apparition d'un plasma dans le milieu.

La périodicité du réseau de polarisation est la même que celle d'un réseau d'intensité obtenu par interférences optiques. Le signal d'alignement est donc diffracté selon la même direction. Cependant, l'alternance de polarisations linéaires et circulaires correspond à un réseau d'intensité instantanée avec un contraste allant de  $I_{ci}$  (pour les polarisations circulaires) à  $2I_{ci}$  (pour les polarisations linéaires) et provoque une modulation spatiale de l'ionisation. Un réseau d'indice lié à la densité d'électrons libre se forme donc. Dans ce réseau, les polarisations linéaires à  $+45^\circ$  et  $-45^\circ$  jouent un rôle parfaitement identique (de même que les polarisations circulaires droite et gauche) ce qui divise l'interfrange citée plus haut par deux ( $i/2$ ). L'angle de diffraction lié à ce réseau d'ionisation est différent de l'angle de diffraction du signal d'alignement. Ce signal d'alignement n'est donc pas perturbé par l'ionisation des molécules et la détection de l'ionisation pourrait s'effectuer en plaçant le détecteur sur ce second signal émis dans une direction différente.

## **V.3 Résultats**

Les expériences ont été réalisées sous différentes conditions de pression et de température. Les deux géométries de polarisation ont été utilisées en commençant par la polarisation parallèle. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à vérifier la possibilité d'analyser les mesures en terme de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  et ceci pour chacune des configurations de polarisation décrites précédemment. Une des qualités de cette méthode étant sa sensibilité, nous avons ensuite effectué des mesures à très basse pression afin de déterminer la limite de détectivité de la mesure. Après ces mesures préliminaires, nous

avons profité de l'insensibilité de cette technique vis-à-vis de la biréfringence additionnelle rencontrée dans les optiques (lentilles, lames, hublots...) pour effectuer des mesures à basses températures dans un jet moléculaire, ceci afin de confirmer les résultats déjà obtenus dans le chapitre III par la technique de biréfringence. Ces mesures à basse température sont présentées à la fin de ce paragraphe.

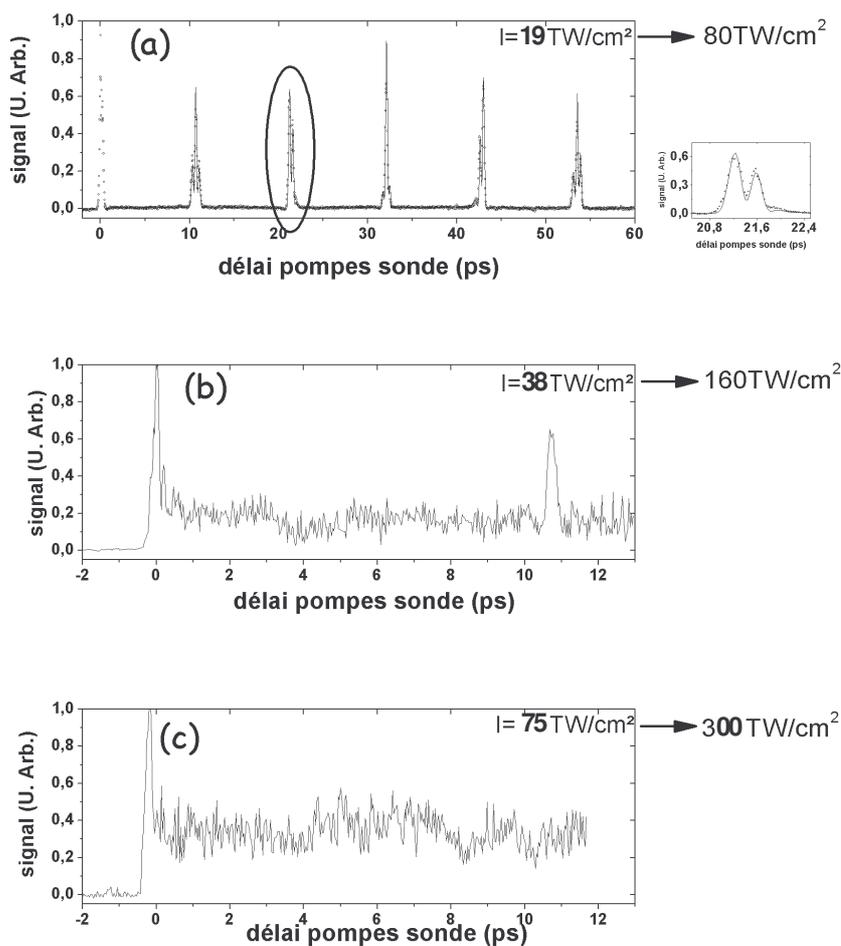
### V.3.1 Vérification de l'évolution en $\langle \cos^2 \theta \rangle$ avec l'intensité

#### V.3.1.1 Polarisations parallèles : limites dues à l'ionisation

Les premières expériences ont naturellement été effectuées avec les deux pompes polarisées verticalement puisque le réglage et l'analyse correspondants à cette configuration sont plus aisés. En effet, le croisement spatial et le recouvrement temporel des impulsions est ajusté par doublage de fréquence dans un cristal de BBO. Ceci n'est possible que si les trois faisceaux incidents sont polarisés parallèlement. De plus, l'analyse des résultats semble, à priori, plus simple puisque la direction de polarisation, et donc la direction d'alignement des molécules, est parfaitement déterminée (verticalement). Les résultats obtenus dans  $\text{CO}_2$  sont présentés dans la figure 57. A faible intensité, les acquisitions fournissent un signal tout à fait typique de l'alignement moléculaire dans  $\text{CO}_2$  tant dans la forme que dans la période des transitoires (figure 57 (a)). Très rapidement, un fond continu important apparaît (b) allant jusqu'à faire disparaître tous les transitoires (c). Ce fond continu est imputé à l'ionisation des molécules suivie par la création d'un plasma<sup>17</sup> qui avait déjà été observé dans d'autres expériences faisant intervenir le mélange dégénéré à quatre ondes à forte intensité [101]. De par les interférences optiques constituant le réseau, l'intensité dans le volume d'interaction peut atteindre, sur les franges brillantes situées au centre, jusqu'à quatre fois l'intensité crête d'une seule impulsion. Pour une intensité crête de  $40 \text{ TW/cm}^2$  par impulsion, on peut atteindre  $160 \text{ TW/cm}^2$  ce qui est suffisamment intense pour ioniser efficacement la molécule de  $\text{CO}_2$  et créer une forte densité d'électrons dans le volume sondé, la saturation de l'ionisation de la molécule dans  $\text{CO}_2$  étant estimée à  $240 \text{ TW/cm}^2$ . Ce phénomène d'ionisation s'accompagne d'une variation de l'indice de réfraction du milieu qui suit le profil spatial d'intensité tout comme la modulation d'indice lié à l'alignement des molécules. Ces deux modulations d'indice, bien que d'origines différentes, se superposent et participent de la même façon au signal, la présence du plasma

<sup>17</sup> Il s'agit plutôt d'un gaz présentant une densité d'électrons élevée puisque les conditions pour parler d'un véritable plasma ne sont pas forcément atteintes. Cependant, par souci de simplicité, nous nous permettrons parfois cet abus de langage.

se traduisant par un fond continu reflétant la persistance de ce type de milieu : la durée de vie du plasma est largement supérieure à la période de rotation des molécules étudiées. Quelque soit la pression entre 10 mBar et 1 Bar, cet effet apparaît pour une intensité crête proche de  $30 \text{ TW/cm}^2$  par impulsion empêchant la mesure d'alignement sur de large domaine d'intensité. Cette configuration n'a donc pas pu être retenue pour effectuer les expériences suivantes et le choix s'est porté sur l'utilisation de deux impulsions polarisées perpendiculairement.



**Figure 57 :** Signal diffracté par un réseau d'indice créé à l'intersection de deux impulsions polarisées verticalement pour différentes intensités (crêtes pour une seule impulsion). La pression dans la cellule est de 100 mBar. La figure (a) correspond bien à un signal d'alignement et a été reproduite par la simulation avec une intensité effective de  $20 \text{ TW/cm}^2$ . Figures (b) et (c) apparition du fond continu très important qui s'explique par la présence d'un plasma créé aux très fortes intensités. Les intensités indiquées à droite sont les intensités maximales qu'on peut rencontrer dans le milieu dues aux interférences optiques.

### V.3.1.2 Polarisations perpendiculaires

Dans cette configuration, le problème de l'ionisation est éliminé puisque le signal dû à l'ionisation est émis dans une direction différente du signal d'alignement. Nous pouvons

donc effectuer des mesures de l'alignement même en présence d'une ionisation importante des molécules. Cette limite repoussée, nous avons pu effectuer une série de mesures pour des intensités moyennes comprises entre  $20 \text{ TW/cm}^2$  et  $72 \text{ TW/cm}^2$  par impulsions. Le résultat est présenté dans la Figure 58 pour  $\text{CO}_2$ . Les acquisitions sont comparées au calcul numérique (tracé en miroir sur la figure 58) afin de vérifier que l'évolution de l'alignement en fonction de l'intensité est comparable à l'évolution observée par la technique de polarisation (chapitre III).

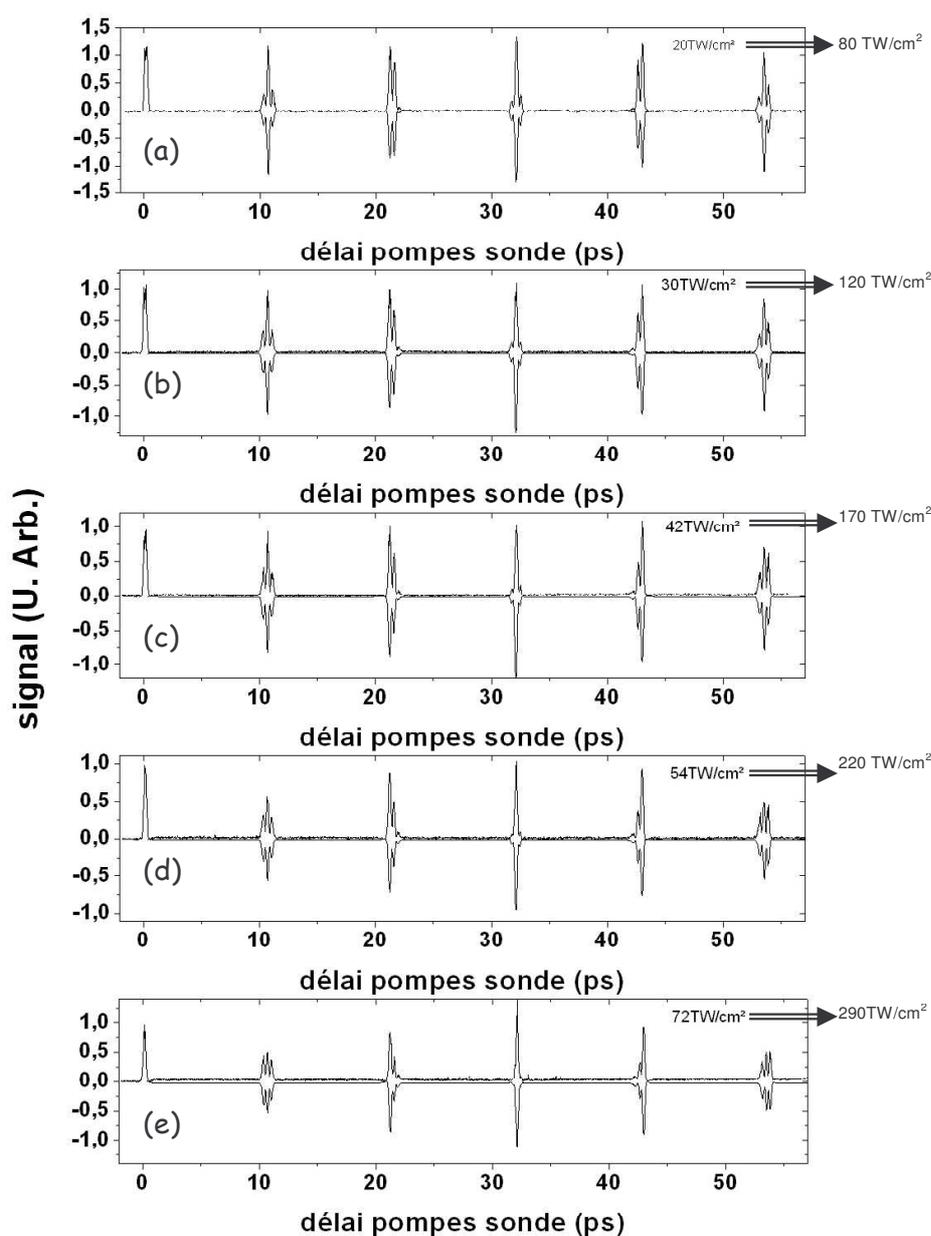
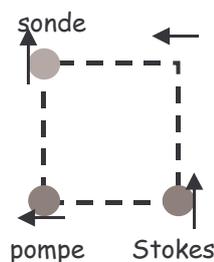


Figure 58 : Signal diffracté par un réseau de polarisation pour différentes intensités (intensité moyenne d'une seule impulsion pompe). La pression dans la cellule est de 30 mBar. Les simulations numériques sont tracées en inversé. Les intensités théoriques utilisées sont : (a)  $15 \text{ TW/cm}^2$ , (b)  $20 \text{ TW/cm}^2$ , (c)  $30 \text{ TW/cm}^2$ , (d)  $40 \text{ TW/cm}^2$ , (e)  $55 \text{ TW/cm}^2$ . Les intensités maxima atteintes dans le milieu sont indiquées à droite.

Dans le cas présent, la forme et l'amplitude des transitoires ainsi que l'alignement permanent sont très bien reproduits par les simulations avec une intensité théorique plus petite que l'intensité moyenne d'une impulsion d'un facteur 0,7. Ce rapport est tout à fait raisonnable, considérant le système de « franges » d'indice où les polarisations circulaires jouent le rôle de « franges sombres ». On constate que l'alignement global des molécules évolue de la même manière qu'un volume éclairé de façon homogène par une impulsion unique ce qui semblerait confirmer que l'observable globale du système est égale (ou très proche) de  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)^2$  comme on l'affirme au paragraphe §V.2.3. Afin de quantifier l'alignement dans le milieu, on se permet d'extraire la valeur de  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle$  sur le troisième transitoire, ici  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle = 0,56$  au maximum pour une intensité théorique de  $55 \text{ TW/cm}^2$  correspondant à la figure 58-e. On peut interpréter l'angle  $\theta_{+45}$  comme une valeur moyennée dans l'espace. Or l'alignement s'effectue dans plusieurs directions différentes ce qui peut expliquer les faibles valeurs d'alignement global obtenu malgré une intensité crête très élevée. La présence de plasma n'a pas été détectée dans la plage d'intensité que nous avons exploré. Dans toute la suite, nous avons travaillé avec cette configuration de polarisation perpendiculaire afin de s'affranchir des problèmes d'ionisation éventuels. La figure 59 rappelle la géométrie que nous avons utilisée pour les polarisations des faisceaux pompe, Stokes et sonde. D'autres configurations sont possibles [102] (sonde polarisée horizontalement ...) mais la configuration choisie semble la plus efficace.



*Figure 59 : polarisation et position des faisceaux (avant le croisement) utilisés lors des mesures d'alignement par un réseau de polarisation. Le signal est polarisé horizontalement.*

### V.3.1.3 Comparaison des configurations

Deux configurations de polarisation ont été utilisées. Dans chacune d'elles, l'alignement créé peut être très important. Cependant, la configuration parallèle est rapidement limitée par l'ionisation des molécules qui masque le signal d'alignement. Quant à la configuration perpendiculaire, elle autorise une mesure jusqu'à des intensités proches de la saturation d'ionisation mais ne fournit qu'un renseignement relatif de l'alignement moléculaire. Les intensités présentes dans chaque configuration de polarisation sont redéfinies sur la figure 60.

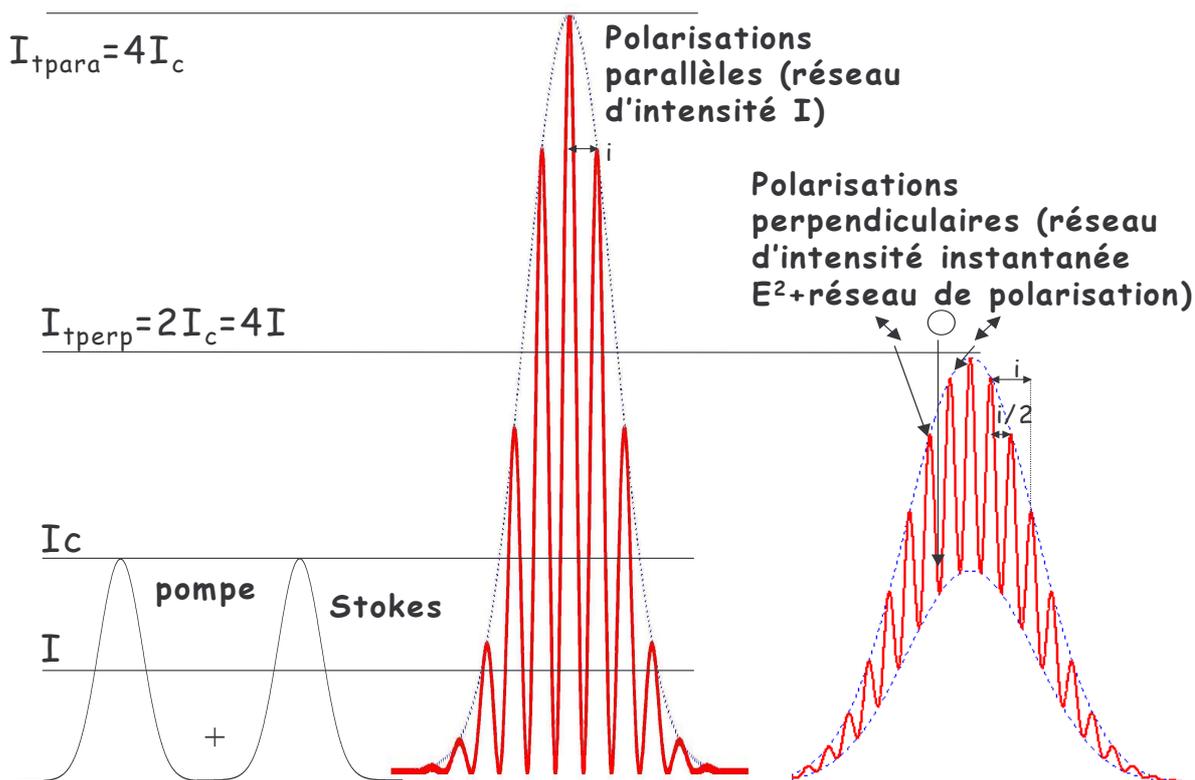


Figure 60: Résumé des différentes intensités présentes dans le volume d'interaction pour les configurations parallèles et perpendiculaires.  $I_c$  : intensité crête d'une seule impulsion,  $I_{tperp}$  : Intensité crête dans le milieu pour une configuration perpendiculaire.  $I_{tpara}$  : Intensité crête dans le milieu pour une configuration.  $i$  est l'interfrange du réseau d'intensité et de polarisation.  $i/2$ , l'interfrange du réseau d'ionisation en configuration perpendiculaire.

Pour une intensité équivalente des pompes, l'intensité crête atteinte est deux fois plus importante en configuration parallèle qu'en configuration perpendiculaire. De plus, en configuration perpendiculaire, le réseau d'intensité instantanée est dû à la présence de polarisation circulaire dont l'intensité est répartie sur le plan de polarisation. Le contraste de ce réseau d'intensité instantanée n'est donc pas aussi marqué que pour la configuration parallèle comme on peut le voir sur la figure 60. Enfin, la dernière différence importante concerne la cohabitation de deux réseaux distincts d'interfranges  $i$  et  $i/2$  en configuration perpendiculaire qui aboutissent à deux angles de diffraction différents ce qui explique pourquoi le signal n'est pas perturbé par l'ionisation des molécules. Afin de comparer l'alignement produit par ces deux configurations, on examine l'intensité effective utilisée dans les simulations en fonction de l'intensité crête estimée  $I_{tpara}$  ou  $I_{tperp}$ . Un récapitulatif des résultats obtenus par les deux méthodes est présenté dans la figure 61. Précisons que l'intensité crête présente dans ce graphique est sujette à de fortes incertitudes puisque qu'il

s'agit d'une intensité maximale qui n'est atteinte que si une frange brillante est placée au centre du volume d'interaction.

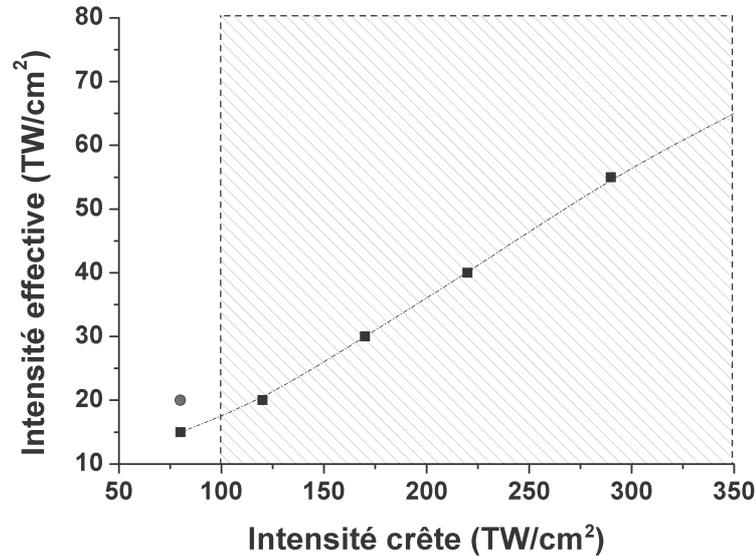


Figure 61 : Intensité effective en fonction de l'intensité crête présente dans le milieu. (ronds) polarisations parallèles. (Carrés) polarisations perpendiculaires. La partie hachurée représente le domaine d'intensité qui n'est pas accessible par la configuration parallèle.

Cette figure indique que le rapport entre l'intensité effective utilisée dans les simulations et l'intensité crête atteinte dans le milieu est proche de  $\frac{1}{4}$  pour les deux configurations. Pour la configuration de polarisations *parallèles*, ce rapport peut s'expliquer par le moyennage spatial de l'intensité qui implique que l'intensité moyenne est quatre fois inférieure aux intensités maximales atteintes dans le milieu<sup>18</sup>. Ainsi, l'intensité effective utilisée dans les simulations sera comparée avec l'intensité crête d'une seule impulsion (figure 60). En configuration *perpendiculaire*, le rapport  $I_{\text{eff}}/I_{\text{crête}}$  est légèrement inférieur à  $\frac{1}{4}$ . L'effet du moyennage sur l'enveloppe (qui induit  $I_{\text{moy}}=I_{\text{max}}/2$ ) est toujours valable mais ne suffit pas à expliquer cette valeur, les franges d'interférences n'étant plus présentes avec un contraste significatif. On peut cependant estimer que la localisation angulaire des molécules est fortement perturbé par la présence de polarisations elliptiques (et donc plusieurs direction d'alignement privilégiées) et entraîne une baisse de l'intensité effective utilisée pour les simulations.

La partie hachurée sur la figure 60 correspond au domaine d'intensité qui n'est pas accessible en polarisation parallèle du fait de l'ionisation des molécules qui perturbe le

<sup>18</sup> Le lien entre intensité crête  $I_t$  et intensité moyenne  $I$  donne, pour une forme d'impulsion gaussienne,  $I_{\text{tpara}} \cong 1,9 \times I_m$ . La présence de franges sombres divise encore cette intensité moyenne par deux. On se retrouve avec une intensité effective proche  $I_{\text{tpara}}/4$  qui correspond finalement à l'intensité moyenne dans le milieu.

signal d'alignement. La présence de cette forte densité d'électrons n'empêche cependant pas que les molécules restées intactes soient alignées de façon significative. On peut supposer que l'évolution de l'alignement moléculaire est identique à celle obtenue en polarisation perpendiculaire. Enfin, dans cette configuration perpendiculaire, nous n'avons pas observé de saturation de l'alignement malgré des intensités crêtes bien supérieures à l'intensité de saturation de l'ionisation. Cela peut être dû à l'erreur sur l'estimation de l'intensité crête atteinte dans le milieu.

### V.3.2 Sensibilité de la méthode

Afin de déterminer un seuil d'efficacité, nous avons effectué des acquisitions à différentes pressions. Aux pressions les plus basses, la cohérence rotationnelle peut être conservée sur des durées supérieures à la nanoseconde. On peut voir sur la figure 62 que, pour une pression de 6 mBar, la décroissance due aux collisions est négligeable jusqu'à 200 ps. A cette pression, le rapport signal sur bruit est encore très satisfaisant. A titre de comparaison, les mesures d'alignement par polarisation sont limitées à une pression d'environ 60 mBar car le bruit devient rapidement trop important.

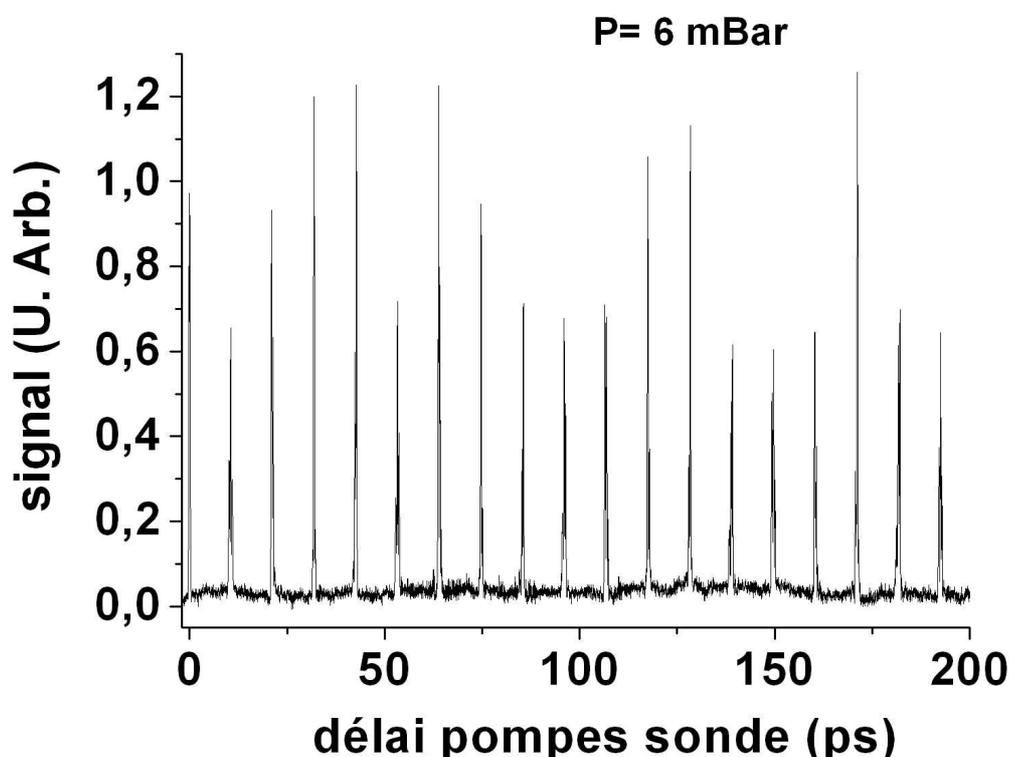


Figure 62: Signal diffracté par un réseau de polarisation à très basse pression :6 mBar. L'intensité des pompes est de  $50 \text{ TW/cm}^2$ .

Nous n'avons pas effectué d'acquisitions à des pressions inférieures à 6 mBar. Cependant, on peut estimer que cette pression est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le cône d'expansion d'un jet moléculaire ce qui nous permet d'espérer une mesure très efficace à basse température. L'étape suivante est donc logiquement d'effectuer les acquisitions en jet moléculaire pour atteindre ces basses températures.

### V.3.3 Application aux basses températures

On a vu, que ce soit par le calcul ou par les expériences, que l'abaissement de la température favorise l'alignement moléculaire étant donné une distribution thermique des états rotationnels (Boltzmann) plus étroite.

Le dispositif du jet moléculaire est identique à celui utilisé dans le paragraphe §III.2.1.3. Une valve magnétique permet d'éjecter le gaz avec un taux de répétition de 20 Hz par un orifice de 0,5 mm de diamètre. La pression en amont de l'orifice est de 7 bar alors que la chambre de détente est maintenue à une pression résiduelle de  $1,3 \times 10^{-4}$  mBar. Les mesures d'alignement ont été effectuées pour des intensités et des températures différentes, la température pouvant être baissée simplement en éloignant le point de croisement (et de focalisation) des faisceaux de l'orifice d'éjection du gaz. Les impulsions pompes et Stokes sont polarisées à  $90^\circ$  l'une de l'autre pour créer un réseau de polarisation. La sensibilité de cette technique a permis d'éloigner l'orifice de manière significative, synonyme de pression très faible (d'où la nécessité d'une sensibilité de mesure accrue) mais également de température rotationnelle plus basse. Nous avons ainsi pu atteindre une **température de 30 K**. Les températures sont estimées d'abord par le calcul en considérant une détente isentropique puis confirmées par le calcul numérique du signal observé en ajustant la température dans les simulations. Certains résultats de ces acquisitions sont présentés dans la Figure 63. Les simulations y sont superposées (en traits pleins). La valeur de l'alignement  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle$  est tracée au dessus des acquisitions. Seuls les trois premiers transitoires ont été mesurés pour des raisons de stabilité du jet moléculaire. La hauteur du signal est ajustée par un coefficient d'amplitude arbitraire. On peut voir sur la figure 63 que les transitoires s'élargissent à mesure que la température baisse, allant jusqu'à presque 3 ps à 30 K (au lieu 1,5 ps à température ambiante). Ceci est en accord avec la distribution de Boltzmann qui indique que seul une dizaine d'états rotationnels sont peuplés au départ dans  $\text{CO}_2$  à 30K (seuls les états J pairs sont peuplés).

Le rapport intensité théorique sur intensité expérimentale vaut 0,5 ce qui est légèrement plus faible qu'en cellule statique à température ambiante. L'alignement maximum atteint est estimé à  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle = 0,65$  à 30 K pour une intensité théorique de  $25 \text{ TW/cm}^2$  ce qui représente un alignement très important malgré une intensité relativement modeste. Aux intensités expérimentales plus importantes, les traces n'ont pas montré de modifications significatives malgré les prédictions théoriques. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que le choix de  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)$  comme observable n'est plus valable lorsque la localisation selon l'angle  $\psi$  devient trop important sur les polarisations elliptiques. Il faudrait alors reprendre le calcul complet faisant intervenir chaque polarisation ainsi que l'intensité en fonction de la position pour inclure le moyennage spatial. Le temps de calcul nécessaire devient alors assez important ce qui rend l'ajustement des expériences beaucoup trop long pour être effectué systématiquement. C'est pourquoi nous nous sommes limité à des intensités modestes qui autorisent encore l'utilisation de l'observable  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)^2$ .

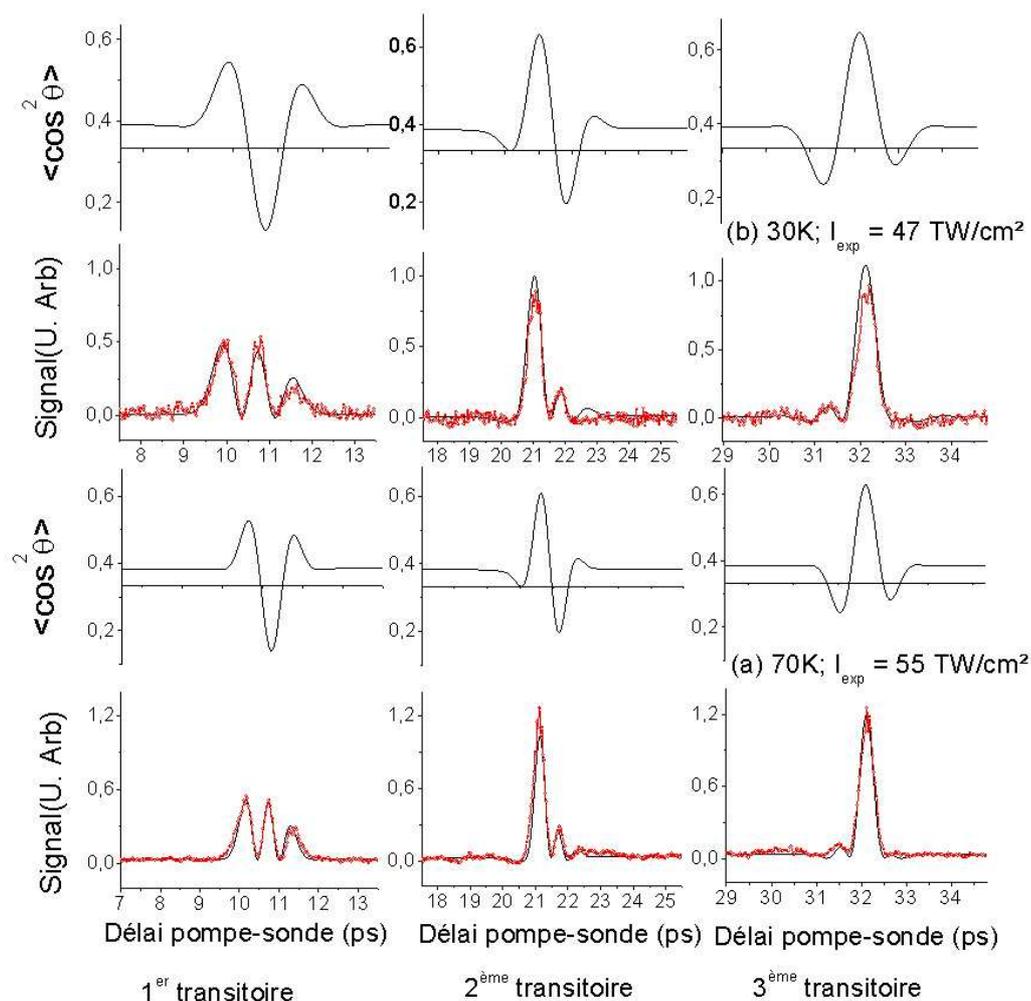


Figure 63: Signal de diffraction à basse température dans un jet moléculaire. Le calcul numérique est superposé aux mesures. Les intensités utilisées sont : (a)  $35 \text{ TW/cm}^2$ , (b)  $25 \text{ TW/cm}^2$ . La valeur de  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle$  est indiquée au dessus des acquisitions.

On peut préciser que, jusqu'aux températures où nous avons travaillé, l'alignement maximum se situe sur le troisième transitoire. Les simulations semblent indiquer que, à plus basse température, le *second transitoire* a tendance à augmenter de manière plus rapide que le troisième jusqu'à présenter un alignement *plus important* en dessous de 20 K et ceci quelque soit l'intensité lumineuse utilisée. Nous n'avons cependant pas pu vérifier cet argument expérimentalement puisqu'une température plus basse correspond à une pression plus petite et le signal devient trop faible pour être exploité.

## V.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre une méthode permettant de créer un alignement modulé dans l'espace à l'aide de deux impulsions brèves et intenses. Cette modulation peut

se présenter sous deux formes différentes selon le type d'interaction ayant lieu entre les deux impulsions. (i) Lorsque ces dernières sont polarisées parallèlement, *on module le degré d'alignement* suivant le réseau d'intensité produit à l'intersection des faisceaux. (ii) Des impulsions polarisées perpendiculairement produisent un réseau de polarisation qui aboutit à la *modulation de la direction* de l'alignement moléculaire. Ces deux modulations sont associées à une technique de mesure qui fait intervenir la diffraction d'une sonde de faible intensité sur le réseau d'indice dont la forme est liée à la modulation spatiale de l'alignement moléculaire. Dans chaque cas, on relie l'intensité du signal diffracté à l'expression de  $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)^2$  ce qui permet de quantifier l'alignement au sein du volume d'interaction à partir de la comparaison entre l'expérience et le calcul numérique. Dans le cas des polarisations perpendiculaires, ce lien avec l'observable n'est cependant pas aussi direct qu'avec les techniques précédentes principalement du fait des différentes directions d'alignement simultanées et la validité de cette observable n'est assurée que jusqu'à une intensité donnée (qui varie avec la température du milieu). Pourtant, cette technique de mesure est efficace même à très basse pression et insensible à la biréfringence qui peut être présente dans les optiques ce qui en fait le candidat idéal pour des mesures d'alignement à basse température où le dispositif expérimental impose des conditions très contraignantes (pressions très faibles et biréfringence des hublots due aux contraintes mécaniques).

Les expériences ont été effectuées dans les deux configurations de polarisation présentées plus haut. Les mesures dans une configuration parallèle sont perturbées par l'apparition rapide d'un plasma dont la contribution au signal de diffraction devient prépondérante et interdit toute mesure d'alignement aux plus fortes intensités. Une configuration où les polarisations sont perpendiculaires ne présente pas ce problème puisque l'ionisation des molécules est homogène dans le milieu. Les mesures à température ambiante ont permis de confirmer que le signal évolue en  $(\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle - 1/3)^2$  jusqu'à une intensité élevée (72 TW/cm<sup>2</sup> par impulsion). Enfin, toujours dans une configuration de polarisations perpendiculaires, nous avons effectué des mesures à basse température où on a atteint une température de 30 K grâce à l'efficacité de cette technique.

Enfin, on peut faire remarquer la similitude entre ces formes de modulation spatiale et celles utilisées pour la lithographie atomique et la focalisation d'un faisceaux d'atomes [103, 104]. Cette ressemblance permet d'envisager la possibilité de lithographie moléculaire employant les mêmes procédés [71] dans le but de déposer sur une surface des molécules dont la direction est modulée.

# Récapitulatif

- L'interaction de deux impulsions qui se croisent avec un petit angle aboutit à la création d'un réseau de Bragg.
- Deux types de réseaux peuvent exister: (i) un réseau d'intensité lorsque les impulsions excitatrices sont polarisées parallèlement.
- (ii) Un réseau de polarisation lorsque les impulsions sont polarisées perpendiculairement.
- Dans les deux cas, l'alternance (en intensité ou en polarisation) se traduit par un réseau d'indice lié à l'alignement des molécules, alignement qui revient à intervalles réguliers puisque l'excitation des molécules est soudaine.
- Une impulsion sonde de faible intensité peut être diffracté sur ce réseau d'indice et fournir des informations sur le taux d'alignement des molécules après le passage des impulsions pompes.
- La technique est très sensible et fournit un signal sur fond noir (homodyne), permettant des mesures efficaces jusqu'à des pressions inférieures à 6 mBar.
- Le réseau d'intensité montre une limite supérieure de détection correspondant à l'apparition d'une forte densité d'électrons (provenant de l'ionisation des molécules) ce qui impose l'emploi de la configuration perpendiculaire pour les mesures à plus fortes intensités.
- L'observable adaptée reste  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle$  bien qu'elle ne fournisse plus, ici, de renseignement direct sur la direction de l'alignement moléculaire.
- Des mesures à basses températures jusqu'à **30 K** ont permis d'estimer un degré d'alignement valant  $\langle \cos^2 \theta_{+45} \rangle = 0,65$  malgré une intensité encore modeste confirmant que les basses températures favorisent l'alignement des molécules linéaires.

---

## *Chapitre VI Conclusion*

---

Ce manuscrit présente plusieurs techniques de création et de mesure de l'alignement moléculaire par des impulsions laser de courtes durées. L'alignement s'effectuant de façon périodique après l'extinction de la pompe, ces techniques utilisent le principe de la spectroscopie résolue en temps afin de caractériser l'alignement à chaque instant. Les techniques présentées diffèrent les unes des autres par la méthode de création de l'alignement (une ou deux impulsions) et par le choix du paramètre macroscopique lié à l'alignement moléculaire (biréfringence ou gradient d'indice).

Le chapitre II reprend un état de l'art du domaine de l'alignement moléculaire par laser. Les différentes possibilités d'alignement des molécules par laser y sont rapidement présentées. Ces possibilités peuvent se regrouper en plusieurs catégories: transitions résonnantes ou non-résonnantes, régime adiabatique ou soudain. Dans ce manuscrit, seul le régime soudain et non résonnant est exploité en raison de ses nombreux avantages (intensité élevée, possibilité d'aligner de nombreuses molécules sans modifier le dispositif, alignement post-impulsion...). Nous présentons ensuite l'observable  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  comme une grandeur bien adaptée à la description de l'alignement de molécules linéaires symétriques. Enfin, après une rapide revue des techniques couramment utilisées pour mesurer l'alignement, techniques basées sur la dissociation, l'ionisation et l'imagerie, nous proposons les alternatives étudiées dans les chapitres suivants, à savoir les techniques de polarisation, de défocalisation et de réseaux transitoires, qui présentent l'avantage d'être non intrusives.

Le chapitre III est consacré à la mesure de l'alignement moléculaire par la polarisation d'une impulsion sonde. Après avoir montré le lien entre l'alignement des molécules et la dépolarisation de l'impulsion sonde, nous avons étudié l'évolution de l'alignement en fonction de l'intensité et de la température. Un calcul numérique non perturbatif a permis de quantifier l'alignement à l'aide de l'observable  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Les résultats montrent une forte amélioration de l'alignement à basse température. Dans une dernière partie, nous vérifions la faisabilité de la calibration du signal d'alignement à partir d'un gaz atomique. Cette calibration permet d'obtenir une valeur absolue de l'alignement sans passer par les

simulations numériques. On peut ajouter que la technique de polarisation, contrairement à la technique de défocalisation, par exemple, est insensible à l'apparition d'une forte densité d'électrons libres qui produit un indice de réfraction isotrope. Cette particularité en fait un outil efficace pour sonder l'alignement moléculaire jusqu'aux limites de saturation.

Dans le chapitre IV, l'effet de défocalisation du faisceau sonde est mis en avant. On y voit que l'indice de réfraction suit la forme de l'impulsion pompe et qu'une forme d'indice gaussienne (ou quadratique en première approximation) se traduit par une focalisation (défocalisation) du faisceau sonde qui le traverse. Un modèle simple est associé à ce phénomène afin de montrer que la taille du faisceau dépend de l'amplitude du gradient d'indice. Un dispositif reprenant le principe de la coronographie est utilisé pour exploiter cette propriété et déterminer le degré d'alignement des molécules constituant le milieu. Les mesures ajustées par le calcul numérique ont permis de vérifier la justesse et l'efficacité de cette technique qui présente, en outre, l'avantage d'intégrer de manière intrinsèque le volume d'interaction. Cette particularité implique également que la technique de défocalisation est exploitable avec des polarisations quelconques et en particulier des polarisations circulaires qui sont inaccessibles à la technique de polarisation. L'inconvénient de cette technique réside dans ses limites de validité. En effet, aux intensités trop faibles ou trop fortes, le modèle simple établi n'est plus valable puisque certaines approximations ne sont plus valides. Notons enfin que cette technique de défocalisation est sensible à l'ionisation des molécules. Ce phénomène fait apparaître un nouveau gradient d'indice d'amplitude très importante et qui masque le signal d'alignement aux plus fortes intensités.

Le chapitre V décrit l'alignement créé au croisement de deux impulsions pompes polarisées linéairement. Deux types de réseaux sont analysés: un réseau d'intensité associé aux interférences optiques entre deux impulsions polarisées parallèlement et un réseau de polarisation associé à deux impulsions polarisées perpendiculairement. Ces deux types de réseaux et la modulation spatiale de l'alignement qui en résulte sont décrits. Nous avons ensuite montré que l'efficacité de détection de cette technique en fait un outil idéal pour mesurer l'alignement moléculaire dans des conditions extrêmes. Les expériences effectuées, associées à des simulations numériques, permettent d'extraire une valeur globale de l'alignement dans la configuration perpendiculaire et ce, pour de très faibles pressions. La configuration parallèle est, quant à elle, rapidement perturbée par l'apparition de l'ionisation.

Le point commun et avantage des trois méthodes de caractérisation de l'alignement réside dans l'utilisation d'une impulsion sonde de faible intensité qui laisse le milieu intact

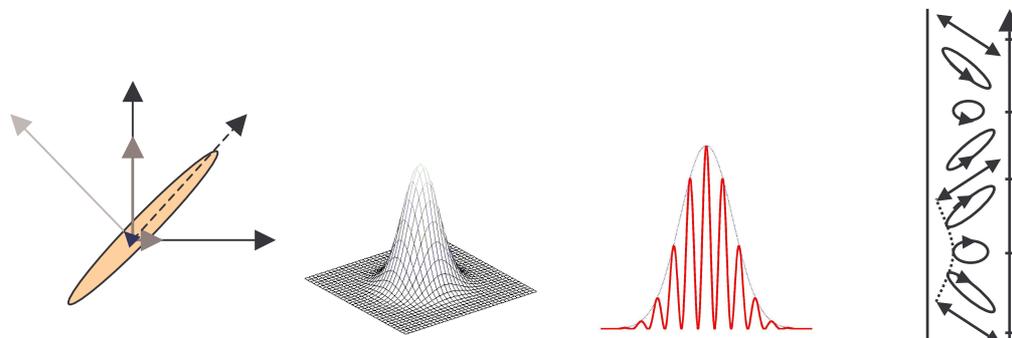
après son passage et autorise des applications simultanées sur les molécules alignées contrairement aux techniques classiques faisant appel à l'imagerie (et donc à la dissociation des molécules). Chacune de ces techniques a permis d'affiner un peu plus nos connaissances de l'alignement de molécules linéaires et présente un intérêt particulier que ce soit dans sa simplicité, dans sa sensibilité ou par sa réaction vis à vis de l'ionisation, phénomène annexe apparaissant inévitablement aux plus fortes intensités et à l'origine d'une diminution (saturation) de l'alignement moléculaire.

On remarque que ces travaux ont été appliqués à des molécules simples ( $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ ). Pourtant, ces techniques sont parfaitement applicables à des molécules plus complexes telles que l'éthylène avec laquelle un alignement à trois dimensions est réalisable. L'alignement à trois dimensions permet de localiser le *plan* formé par ces molécules plutôt que simplement *un axe* principal. L'utilisation de polarisations elliptiques devient alors nécessaire pour obtenir une meilleure localisation de tous les axes de la molécule. Des travaux sont en cours au laboratoire pour caractériser puis contrôler l'alignement de ce type de molécule.

Enfin, l'heure est aujourd'hui au contrôle cohérent et l'alignement moléculaire est un sujet idéal pour proposer et tester des possibilités d'optimisation et de contrôle dans le domaine microscopique. Certains travaux ont déjà été effectués [84] dans ce domaine mais d'autres propositions théoriques restent encore à explorer expérimentalement comme le contrôle de l'orientation d'une molécule linéaire asymétrique à l'aide, par exemple, d'une interaction à deux fréquences ou bien l'optimisation de l'ionisation ou la génération de hautes harmoniques dans les molécules en fonction de leur alignement. Certains travaux expérimentaux étudient déjà cette dernière possibilité.



## Récapitulatif des méthodes



	Dépolarisation	Défocalisation	Réseaux transitoires	
			intensité	polarisation
<b>Avantages</b>	-Efficace sur large plage d'intensité (ne voit pas l'ionisation des molécules)	-Simple à mettre en œuvre -Utilisable pour toute polarisation (lié à la distribution spatiale de l'alignement)	-Très sensible	-Modulation spatiale de la direction de l'alignement
<b>Inconvénients</b>	-Sensible à la biréfringence des hublots : réglages délicats	-Limité à un alignement modéré	-Sensible à l'ionisation qui masque le signal	-Prise en compte du volume d'interaction difficile (variation du hamiltonien en fonction de la polarisation)
			-Trois faisceaux : réglages délicats	
<b>Pression mini</b>	~60 mBar	~60mBar	<4 mBar	



---

## Bibliographie

---

- [1] Demtröder W., *"Laser spectroscopy - Basics concepts and instrumentation"*, Springer verlag, Berlin (1982)
- [2] Zewail A. H., *"Femtochemistry—Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond, Vols. I and II"*, World Scientific, New Jersey, Singapore (1994)
- [3] Heritage J. P., Gustafson T. K. and Lin C. H., *"Observation of coherent transient birefringence in CS<sub>2</sub> vapor"*, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1299 (1975)
- [4] Felker P. M., *"Rotational coherence spectroscopy: Studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods"*, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7844 (1992)
- [5] Cho M., Du M., Scherer N. F., Fleming G. R. and Mukamel S., *"Off-resonant transient birefringence in liquids"*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2410 (1993)
- [6] Morgen M., Price W., Hunziker L., Ludowise P., Blackwell M. and Chen Y., *"Femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy studies of rotational coherence in O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>"*, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 1 (1993)
- [7] Morgen M., Price W., Ludowise P. and Chen Y., *"Tensor analysis of femtosecond Raman induced polarization spectroscopy. Application to the study of rotational coherence"*, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8780 (1995)
- [8] Friedrich B. and Herschbach D., *"Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states"*, *Nature*, **353**, 412 (1991)
- [9] Friedrich B. and Herschbach D., *"Alignment and trapping of molecules in intense laser fields"*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4623 (1995)
- [10] Seideman T., *"Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields"*, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7887 (1995)
- [11] Stapelfeldt H. and Seideman T., *"Colloquium: aligning molecules with strong laser pulses"*, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 543 (2003)
- [12] Friedrich B. and Herschbach D. R., *"Polarization of molecules induced by intense nonresonant laser fields"*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15686 (1995)
- [13] Yan Z. C. and Seideman T., *"Photomanipulation of external molecular modes: A time dependent self-consistent-field approach"*, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4113 (1999)
- [14] Andriushin A. I. and Fedorov M. V., *"Alignment of diatomic molecules in a laser field"*, *Laser Physics*, **10**, 226-230 (2000)
- [15] Ortigoso J., Rodriguez M., Gupta M. and Friedrich B., *"Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with pulsed nonresonant laser field"*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3870 (1999)
- [16] Granucci G., Persico M. and Van Leuven P., *"Alignment of molecules in pulsed resonant laser fields"*, *J. Chem. Phys.*, **120**, 7438 (2004)
- [17] Seideman T., *"Time-resolved photoelectron angular distributions: A nonperturbative theory"*, *J. Chem. Phys.*, **107**, 7859 (1997)
- [18] Keller A., Dion C. M. and Atabek O., *"Laser-induced molecular rotational dynamics: A high frequency Floquet approach"*, *Phys. Rev. A*, **61**, 023409 (2000)
- [19] Machholm M., *"postpulse alignment of molecules robust to thermal averaging"*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 10724 (2001)

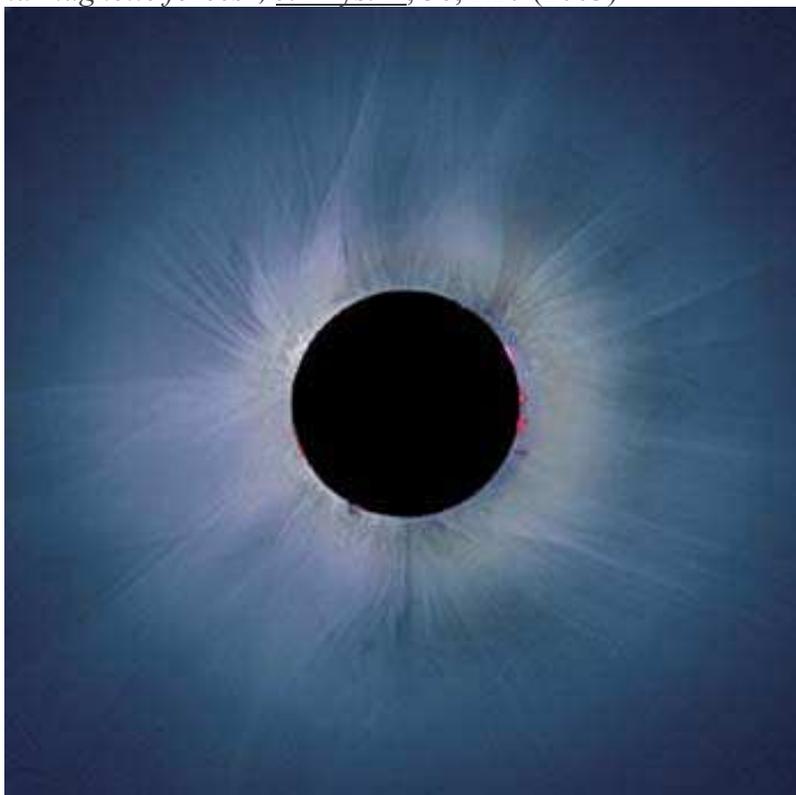
- [20] Sugny D., Keller A., Atabek O., Daems D., Guerin S. and Jauslin H. R., "Time-dependent unitary perturbation theory for intense laser-driven molecular orientation", Phys. Rev. A, **69**, 043407 (2004)
- [21] Machholm M. and Henriksen N. E., "Two-pulses laser control for selective photofragment orientation", J. Chem. Phys., **111**, 3051 (1999)
- [22] Seideman T., "On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets", J. Chem. Phys., **115**, 5965 (2001)
- [23] Ben Haj-Yedder A., Auger A., Dion C. M., Cancès E., Keller A., Le Bris C. and Atabek O., "Numerical optimization of laser fields to control molecular orientation", Phys. Rev. A, **66**, 063401 (2002)
- [24] Leibscher M., Averbukh I. S. and Rabitz H., "Molecular alignment by trains of short laser pulses", Phys. Rev. Lett., **90**, 213001 (2003)
- [25] Hoki K. and Fujimura Y., "Quantum control of alignment and orientation of molecules by optimized laser pulses", Chem. Phys., **267**, 187 (2001)
- [26] Underwood J. G., Spanner M., Ivanov M. Y., Mottershead J., Sussman B. J. and Stolow A., "Switched wave packets: A route to nonperturbative Quantum control", Phys. Rev. Lett., **90**, 223001 (2003)
- [27] Leibscher M., Averbukh I. S. and Rabitz H., "Enhanced molecular alignment by short laser pulses", Phys. Rev. A, **69**, 013402 (2004)
- [28] Dion C. M., Bandrauk A. D., Atabek O., Keller A., Umeda H. and Fujimura Y., "Two-frequency IR laser orientation of polar molecules. Numerical simulation for HCN", Chem. Phys. Lett., **302**, 215 (1999)
- [29] Dion C. M., Keller A., Atabek O. and Bandrauk A. D., "Laser-induced alignment of HCN: roles of the permanent dipole moment and the polarizability", Phys. Rev. A, **59**, 1382 (1999)
- [30] Guérin S., Yatsenko L. P., Jauslin H. R., Faucher O. and Lavorel B., "Orientation of polar molecules by laser induced adiabatic passage", Phys. Rev. Lett., **88**, 233601 (2002)
- [31] Cai L., Marangos J. P. and Friedrich B., "Time-dependent alignment and orientation of molecules in combined electrostatic and pulsed nonresonant laser fields", Phys. Rev. Lett., **86**, 775 (2001)
- [32] Friedrich B. and Herschbach D., "Enhanced orientation of polar molecules by combined electrostatic and nonresonant induced dipole force", J. Chem. Phys., **111**, 6157 (1999)
- [33] Ohmura H. and Nakanaga T., "Quantum control of molecular orientation by two-color laser fields", J. Chem. Phys., **120**, 5176 (2004)
- [34] Larsen J. J., Hald K., Bjerre N., Stapelfeldt H. and Seideman T., "Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields", Phys. Rev. Lett., **85**, 2470-2473 (2000)
- [35] Bisgaard C. Z., Poulsen M. D., Peronne E., Viftrup S. S. and Stapelfeldt H., "Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses", Phys. Rev. Lett., **92**, 173004 (2004)
- [36] Peronne E., Poulsen M. D., Bisgaard C. Z., Stapelfeldt H. and Seideman T. C. A. C.-N. A. C., "Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: Field-free alignment of iodobenzene", Phys. Rev. Lett., **91**, 043003 (2003)
- [37] Poulsen M. D., Skovsen E. and Stapelfeldt H., "Photodissociation of laser aligned iodobenzene: Towards selective photoexcitation", J. Chem. Phys., **117**, 2097 (2002)
- [38] Stapelfeldt H., "Alignment of molecules by strong laser pulses", Euro. Phys J. D., **26**, 15 (2003)
- [39] Normand D., Lompré L. A. and Cornaggia C., "Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment", J. Phys. B, **25**, L497 (1992)

- [40] Posthumus J. H., Plumridge J., Thomas M. K., Codling K., Frasiniski L. J., Langley A. J. and Taday P. F., "Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields", *J. Phys B*, **31**, L553 (1998)
- [41] Graham P., Ledingham K. W. D., Singhal R. P., McCanny T., Hankin S. M., Fang X., Smith D. J., Kosmodis C., Tzallas P., Langley A. J. and Taday P. F., "An investigation of the angular distributions of fragment ions arising from the linear CS<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> molecules", *J. Phys B*, **32**, 5557 (1999)
- [42] Rosca-Pruna F., Springate E., Offerhaus H. L., Krishnamurthy M., Farid N., Nicole C. and Vrakking J. J., "Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields: I. Experimental results", *J. Phys. B*, **34**, 4919 (2001)
- [43] Rosca-Pruna F. and Vrakking J. J., "Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 153902 (2001)
- [44] Rosca-Pruna F. and Vrakking J. J., "Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub> molecules. I. Experimental results", *J. Chem. Phys.*, **116**, 6567 (2002)
- [45] Dooley P. W., Litvinyuk I. V., Lee K. F., Rayner D. M., Spanner M., Villeneuve D. M. and Corkum P. B., "Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules", *Phys. Rev. A*, **68**, 023406 (2003)
- [46] Hoshina K., Yamanouchi K., Ohshima T., Ose Y. and Todokoro H., "Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction I: observation of anisotropic diffraction image", *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 27 (2002)
- [47] Hoshina K., Yamanouchi K., Ohshima T., Ose Y. and Todokoro H., "Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction II: analysis of anisotropic diffraction image", *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 33 (2002)
- [48] Hoshina K., Yamanouchi K., Ohshima T., Ose Y. and Todokoro H., "Alignment of CS<sub>2</sub> in intense nanosecond laser fields probed by pulsed gas electron diffraction", *J. Chem. Phys.*, **118**, 6211 (2003)
- [49] Kim Y. and Felker P. M., "Spectroscopy of pendular states in optical-field-aligned species", *J. Chem. Phys.*, **104**, 1147 (1996)
- [50] Kim Y. and Felker P. M., "Ground-state intermolecular spectroscopy and pendular states in benzene-argon", *J. Chem. Phys.*, **107**, 2193 (1997)
- [51] Renard M., Hertz E., Lavorel B. and Faucher O., "Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses", *Phys. Rev. A*, **69**, 043401 (2004)
- [52] Minemoto S., Nanjo H., Tanji H., Suzuki and Sakai H., "Observation of molecular orientation by combination of electrostatic and nonresonant, pulsed laser fields", *J. Chem. Phys.*, **118**, 4052 (2003)
- [53] Lee K. F., Litvinyuk I. V., Dooley P. W., Spanner M., Villeneuve D. M. and Corkum P. B., "Two-pulse alignment of molecules", *J. Phys B*, **37**, L43-L48 (2004)
- [54] Lee K. F., Villeneuve D. M., Corkum P. B. and Shapiro E. A., "Phase control of rotational wave packets and quantum information", *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 233601 (2004)
- [55] Wu M., Bemish R. J. and Miller R. E., "Photodissociation of molecules oriented by dc electric fields: Determining photofragment angular distributions", *J. Chem. Phys.*, **101**, 9447 (1994)
- [56] Baugh D. A., Kim D. Y., Cho V. A., Pipes L. C., Petteway J. C. and Fuglesang C. D., "Production of a pure, single ro-vibrational quantum-state molecular beam", *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 207 (1994)
- [57] Pirani F., Cappelletti D., Bartolomei M., Aquilanti V., Scotoni M., Vescovi M., Ascenzi D. and Bassi D., "Orientation of Benzene in Supersonic Expansions, Probed by IR-Laser Absorption and by Molecular Beam Scattering", *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5035 (2001)

- [58] Zhao Z. X., Tong X. M. and Lin C. D., "Alignment-dependent ionization probability of molecules in a double-pulse laser field", *Phys. Rev. A*, **67**, 043404 (2003)
- [59] Litvinyuk I. V., Lee K. F., Dooley P. W., Rayner D. M., Villeneuve D. M. and Corkum P. B., "Alignment-dependent strong field ionization of molecules", *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 233003 (2003)
- [60] Ammosov M. V., Delone N. B. and Krainov V. P., "Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in an alternating electromagnetic field", *Sov. Phys. JETP*, **64**, 1191 (1986)
- [61] Lappas D. G. and Marangos J. P., "Orientation dependence of high-order harmonic generation in hydrogen molecular ions", *J. Phys. B*, **33**, 4679 (2000)
- [62] de Nalda R., Heesel E., Lein M., Hay N., Velotta R., Springate E., Castillejo M. and Marangos J. P., "Role of orbital symmetry in high-order harmonic generation from aligned molecules", *Phys. Rev. A*, **69**, 031804 (2004)
- [63] Hay N., Velotta R., Lein M., de Nalda R., Heesel E., Castillejo M. and Marangos J. P., "High-order harmonic generation in laser-aligned molecules", *Phys. Rev. A*, **65**, 053805 (2002)
- [64] Shan B., Tong X. M., Zhao Z. X., Chang Z. and Lin C. D., "High harmonic cutoff extension of molecule due to ionization suppression", *Phys. Rev. A*, **66**, 061401 (2002)
- [65] Velotta R., Hay N., Mason M. B., Castillejo M. and Marangos J. P., "High-order harmonic generation in aligned molecules", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 183901 (2001)
- [66] Kaloscha V. P., Spanner M., Herrmann J. and Ivanov M. Y., "Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated Raman scattering", *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 103901 (2002)
- [67] Kaloscha V. P. and Hermann J., "Pulse compression without chirp control and frequency detuning by high-order coherent raman scattering in impulsively excited media", *Opt. Lett.*, **26**, 456 (2001)
- [68] Bartels R. A., Weinacht T. C., Wagner N., Baertschy M., Greene C. H., Murnane M. M. and Kapteyn H. C., "Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets", *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 013903 (2002)
- [69] Grynberg G., Aspect A. and Fabre C., "Introduction aux lasers et à l'optique quantique", *ellipses*, (1997)
- [70] Shapiro E. A., Khavkine I., Spanner M. and Ivanov M. Y., "Strong-field molecular alignment for quantum logic and quantum control", *Physical Review A*, **6701**, 013406 (2003)
- [71] Seideman T., "New means of spatially manipulating molecules with light", *J. Chem. Phys.*, **111**, 4397 (1999)
- [72] Thomas S., "Contrôle sélectif des états rovibrationnels sous champ laser intense par passage adiabatique optimisé", (2002)
- [73] Cai L. and Friedrich B., "Recurring molecular alignment induced by pulsed nonresonant laser fields", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **66**, 991 (2001)
- [74] Henriksen N. E., "Molecular alignment and orientation in short pulse laser fields", *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 196 (1999)
- [75] Renard V., Renard M., Rouzée A., Guérin S., Jauslin H. R., Lavorel B. and Faucher O., "Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment", *Phys. Rev. A*, **70**, 033420 (2004)
- [76] Bordas C., Paulig F., Helm H. and Huestis D. L., "Photoelectron imaging spectrometry: Principle and inversion method", *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 2257 (1996)
- [77] Sakai H., Safvan C. P., Larsen J. J., Hilligsoe K. M., Hald K. and Stapelfeldt H., "Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field", *J. Chem. Phys.*, **110**, 10235 (1999)

- [78] Larsen J. J., Sakai H., Safvan C. P., Wendt-larsen I. and Stapelfeldt H., "Aligning molecules with intense nonresonant laser fields", *J. Chem. Phys.*, **111**, 7774 (1999)
- [79] Rullière C., "Femtosecond laser pulses: principles and experiments", Springer, Berlin (1998)
- [80] Lavorel B., Faucher O., Morgen M. and Chaux R., "Analysis of femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy (RIPS) in  $N_2$  and  $CO_2$  by fitting and scaling laws", *J. Ram. Spect.*, **31**, 77 (2000)
- [81] Brown E. J., Pastirk I. and Dantus M., "Ultrafast rotational anisotropy measurements: Strong-field nonlinear saturation effects", *J. Phys. Chem A*, **105**, 8004 (2001)
- [82] Frey H. M., Beaud P., Gerber T., Mischler B., Radi P. P. and Tzannis A. P., "Femtosecond nonresonant degenerate four-wave mixing at atmospheric pressure and in a free jet", *Applied Physics B Lasers and Optics*. April 1999; B68(4): 735-9, **68**, 735 (1999)
- [83] Lalanne J. R., Ducasse A. and Kielich S., "Interaction laser molécule: Physique du laser et optique non linéaire moléculaire", Polytechnica, Paris (1994)
- [84] Renard M., "Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brèves mises en forme", chapitre VI, (2004)
- [85] Cornaggia C. and Hering P., "Nonsequential double ionization of small molecules induced by a femtosecond laser field", *Phys. Rev. A*, **62**, 3403 (2000)
- [86] Nibbering E. T. J., Grillon G., Franco M. A., Prade B. S. and Mysyrowics A., "Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air,  $N_2$  and  $O_2$  by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses", *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 650 (1997)
- [87] Rouzée A., Renard V., Lavorel B. and Faucher O., "Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment", *J. Phys B*, **38**, 2329 (2005)
- [88] Verdeyen J. T., "Laser electronics", prentice hall international, englewoods cliff, new jersey (1995)
- [89] Xia T., Hagan D. J., Sheik-Bahae M. and Van Stryland E. W., "Eclipsing Z-Scan measurement of  $\lambda/10^4$  wave-front distortion", *Opt. Lett.*, **19**, 317 (1994)
- [90] Stentz A. J., Martti K., Maki J. J., Agrawal G. P. and Boyd R. W., "Induced focusing and spatial wave breaking from cross-phase modulation in a self-defocusing medium", *Opt. Lett.*, **17**, 19 (1992)
- [91] Goutev N., Dreschuh A., Balushev S. and Dinev S., "2-D asymmetric induced phase modulation: spatial and spatio-temporal aspects", *IEEE J. quantum Electron.*, **31**, 2114 (1995)
- [92] Agrawal G. P., "Induced focusing of optical beams in self-defocusing nonlinear media", *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2487 (1990)
- [93] Hickmann J. M., Gomes A. S. L. and de-Araujo C. B., "Observation of spatial cross-phase modulation effects in a self defocusing nonlinear medium", *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3547 (1992)
- [94] Frey H. M., Beaud P., Gerber T., Mischler B., Radi P. P. and Tzannis A. P., "Determination of rotational constants in a molecule by femtosecond four-wave mixing", *J. Ram. Spect.*, **31**, 71 (2000)
- [95] He G. S., "Optical phase conjugation: Principles, techniques and applications", *Pro. Qu. Elec.*, **26**, 131 (2002)
- [96] Siegman A. E., "Bragg diffraction of a Gaussian beam by a crossed- Gaussian volume grating", *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 545 (1977)
- [97] Rose T. S., Wilson W. L., Wäckerle G. and Fayer M. D., "Gas phase dynamics and spectroscopy probed with picosecond transient grating experiments", *J. Chem. Phys.*, **86**, 5370 (1987)

- [98] Fourkas J. T., Trebino R. and Fayer M. D., "*The grating decomposition method: A new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. I. Theory*", *J. Chem. Phys.*, **97**, 69 (1992)
- [99] Fourkas J. T., Trebino R. and Fayer M. D., "*The grating decomposition method: A new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. II. Applications*", *J. Chem. Phys.*, **97**, 78 (1992)
- [100] Daems D., Guérin S. and Jauslin H. R., "*Field-free two direction alignment alternation of linear molecules by elliptic laser pulses*", soumis (2005)
- [101] Comstock M., Senekerimyan V. and Dantus M., "*Ultrafast laser induced molecular alignment and deformation: experimental evidence from neutral molecules and from fragment ions*", *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8271 (2003)
- [102] Wasserman T. A. W., Vaccaro P. H. and Johnson B. R., "*Degenerate four-wave mixing spectroscopy as a probe of orientation and alignment in molecular systems*", *J. Chem. Phys.*, **108**, 7713 (1998)
- [103] Oskay W. H., Steck A. S. and Raizen M. G., "*Observation of cumulative spatial focusing of atoms*", *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 283001 (2002)
- [104] Meshede D. and Metcalf H., "*Atomic nanofabrication: atomic deposition and lithography by laser and magnetic forces*", *J. Phys. D*, **36**, R17 (2003)



*Image de la couronne solaire à l'aide d'un coronographe, système mis au point par Bernard Lyot*







## Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées

**Résumé :** L'alignement de molécules linéaires est induit efficacement par des impulsions laser intenses polarisées linéairement. Si ces impulsions sont de courtes durées par rapport à la rotation des molécules, un alignement périodique apparaît après l'extinction du champ. Ce manuscrit présente trois méthodes permettant de le quantifier à l'aide de la grandeur  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  sans pour autant détruire les molécules ni modifier l'alignement initial. Elles nécessitent une impulsion de faible intensité décalée temporellement dont les caractéristiques vont être modifiées par les propriétés optiques du milieu liées à l'alignement moléculaire. La première technique mesure une dépolarisation due à la biréfringence du milieu. La seconde s'appuie sur la défocalisation qui s'explique par une variation spatiale de l'alignement, donc un gradient de l'indice de réfraction. La dernière passe par la création d'un réseau d'indice à l'intersection de deux impulsions intenses, qui va provoquer la diffraction de la sonde.

**Mots clés :** alignement moléculaire, cohérence rotationnelle, impulsions ultra-courtes, dynamique moléculaire, techniques pompe-sonde résolues en temps, spectroscopie de polarisation, effet Kerr optique, réseau d'indice.

## Alignment of linear molecules by short duration laser pulses

**Abstract :** Alignment of linear molecules is efficiently induced by strong linearly polarized laser pulses. In the case of short pulses with respect to molecular rotation, periodic alignment appears in field-free conditions after the extinction of the field. This manuscript presents three techniques where the value of  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  allows to quantify alignment without molecular dissociation nor additional alignment. They use a weak time-delayed probe pulse which experiences the optical properties of an aligned sample and shows modification of its characteristics. The first of them measures a depolarization due to the birefringence of the sample. The second one is based on the defocusing produced by the spatial distribution of aligned molecules, and thus, the gradient of the refractive index. The last technique is based on the creation of a transient grating at the crossing of two intenses laser pulses. This grating leads to the diffraction of a weak probe pulse.

**Key words :** molecular alignment, rotational coherence, ultra-short pulses, molecular dynamics, time resolved pump-probe techniques, polarization spectroscopy, optical Kerr effect, transient grating.