



HAL
open science

Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde

Arnaud Rouzée

► **To cite this version:**

Arnaud Rouzée. Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 2007. Français. NNT : 2007DI-JOS046 . tel-00398990

HAL Id: tel-00398990

<https://theses.hal.science/tel-00398990v1>

Submitted on 25 Jun 2009

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.

**UNIVERSITE DE BOURGOGNE
ECOLE DOCTORALE CARNOT**

Institut Carnot de Bourgogne
UMR 5209 C.N.R.S-Université de Bourgogne
Département Optique, Interaction Matière-Rayonnement
Laboratoire processus femtosecondes et lasers intenses

THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Bourgogne
Spécialité Physique**

Par

Arnaud ROUZÉE

ALIGNEMENT UNI ET TRIDIMENSIONNEL DE MOLÉCULES PAR IMPULSION LASER FEMTOSECONDE

Thèse soutenue le 9 Octobre 2007 devant le jury composé de :

M. C. CORNAGGIA, Ingénieur CEA, Saclay
M. M. A. BOUCHENE, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
M. V. BOUDON, Chargé de recherche CNRS, Université de Bourgogne
Mme. F. VEDEL, Professeur, Université de Provence
M. O. FAUCHER, Professeur, Université de Bourgogne
M. B. LAVOREL, Directeur CNRS, Université de Bourgogne

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse



Remerciements :

Il est de coutume de commencer le manuscrit de thèse par des remerciements envers les personnes qui nous ont aidé pendant ce long parcours. Je ne vais pas déroger à cette règle. Mes premiers remerciements iront tout naturellement à mes deux directeurs, Olivier Faucher et Bruno Lavorel, pour leur soutien permanent pendant cette thèse. Leurs compétences, leur convivialité et leurs conseils m'ont été plus que profitable et je tiens à les remercier chaleureusement.

J'ai eu l'honneur de collaborer avec de nombreuses personnes pendant cette thèse que je tiens à remercier. Le travail théorique a pu être réalisé grâce à l'aide que m'a apporté Stéphane Guérin. Je pense encore à toutes les journées passées ensemble à simuler et résoudre, un à un, les problèmes. Son aide m'a été vitale et je ne peux que le remercier vivement pour la gentillesse et la disponibilité qu'il a eu à mon égard pendant ces trois années. Je remercie bien entendu toute l'équipe « laser & processus ultrarapides », et en particulier Edouard Hertz avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration cette dernière année. Son intelligence est tout bonnement remarquable et j'espère avoir un jour la même présence d'esprit que la sienne. Pour ses conseils et ses compétences en spectroscopie moléculaire qu'il m'a apportés, je remercie également Vincent Boudon. Bien entendu, je n'oublie pas les ingénieurs et les techniciens, notamment Bernard Sinardet et Stéphane Pernot, avec qui j'ai travaillé et qui ont été d'une aide précieuse pour le bon déroulement de cette thèse. Je les remercie en conséquence.

J'aurai quelques mots pour Marcel Chapuis, une personne qui nous a hélas quitté. C'était non seulement un ingénieur de génie, mais surtout un homme d'une gentillesse étonnante. Il m'a beaucoup aidé et je tenais à lui rendre hommage.

Ces trois années passées au laboratoire ont été particulièrement plaisantes, et ce notamment grâce à tous les doctorants de physique. Les liens d'amitié qui ont été tissés pendant cette thèse ont été très importants pour moi. Je pense notamment à Benoit Barviau, Vincent Renard, Vincent Loriot, Alexandre Sauter, Jérôme Goujon, Jérémie Béal, Anne-Laure Baudrion, Kevin Tse Ve Koon, Sylvère Lagrange, Xavier Lacour, Hélène Di Muro, Olivier Sapin, Mathias Renard, et tous les autres... Sans eux, la vie au laboratoire aurait été bien monotone. Les bons moments passés à vos côtés ont été en effet d'un réconfort permanent et m'ont permis de garder courage dans les moments les plus difficiles.

Enfin, je terminerai par remercier toute ma famille, mes parents, mes sœurs, ainsi que mon amie, Jennifer, et ces parents. Votre soutien a été pour moi d'une aide inestimable. Je pense notamment à toi, Jenny, qui a fait l'effort de relire ma thèse pour corriger mes nombreuses fautes orthographiques !! Tu as, de plus, supporté mes sautes d'humeur journalières et je ne sais comment te remercier.

Arnaud

Cette thèse a fait l'objet des publications suivantes :

Articles en premier auteur

- Arnaud Rouzée, Vincent Renard, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment*, Journal of Physics B, **38**, 2329, (2005).
- Arnaud Rouzée, Vincent Boudon, Bruno Lavorel, Olivier Faucher and Wilfried Raballand. *Rotational Raman spectroscopy of ethylene using a femtosecond time-resolved pump-probe technique*, Journal of Chemical Physics, **123**, 154309, (2005).
- Arnaud Rouzée, Stéphane Guérin, Vincent Boudon, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule*, Physical Review A, **73**, 033418, (2006).
- Arnaud Rouzée, Vincent Renard, Stéphane Guérin, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Optical gratings induced by field-free alignment of molecules*, Physical Review A, **75**, 013419, (2007).
- Arnaud Rouzée, Vincent Renard, Stéphane Guérin, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Suppression of plasma contribution in Femtosecond Degenerate Four-wave Mixing (fs-DFWM) at high intensity*, Journal of Raman Spectroscopy, **38**, 969, (2007).

Articles en préparation

- Arnaud Rouzée, Stéphane Guérin, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Observation of field-free three-dimensional alignment using an optimised elliptically polarized laser pulse*, en préparation.
- Arnaud Rouzée, Edouard Hertz, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Towards the adaptive optimization of field-free molecular alignment*, en préparation.

Autres articles

- Vincent Renard, Mathias Renard, Arnaud Rouzée, Stéphane Guérin, Hans Rudolf Jauslin, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment*, Physical Review A, **70**, 033420, (2004).
- Vincent Lorient, Edouard Hertz, Arnaud Rouzée, Bernard Sinardet, Bruno Lavorel, and

Olivier Faucher. *Strong-field molecular ionization : determination of ionization probabilities calibrated with field-free alignment*, Optics Letters, **31**, 2897, (2006).

- Edouard Hertz, Arnaud Rouzée, Stéphane Guérin, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. *Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses*, Physical Review A (rapid communication) **75**, 031403 (2007).

TABLE DES MATIÈRES

1. Introduction	6
2. Théorie de l'alignement moléculaire	10
2.1 Définitions	10
2.2 Les molécules : repères, hamiltonien et fonctions propres	10
2.2.1 Repères	12
2.2.2 Hamiltonien et fonctions propres	13
2.3 Quantification de l'alignement	18
2.4 Interaction laser molécule	19
2.5 Les molécules linéaires	20
2.5.1 Hamiltonien d'interaction	20
2.5.2 Dépendance de l'interaction vis-à-vis de la durée d'impulsion	23
2.5.3 Régime intermédiaire	29
2.5.4 Influence de la température et de l'éclairement	29
2.5.5 Régime perturbatif	31
2.5.6 Influence de la polarisation du champ électrique	31
2.6 Molécules toupies symétriques	35
2.7 Molécules toupies asymétriques	35
2.7.1 Cas d'un champ polarisé linéairement	36
2.7.2 Exemple pour la molécule d'éthylène C_2H_4	38
2.8 Alignement tridimensionnel (3-D)	42
2.8.1 Hamiltonien d'interaction	42
2.8.2 Étude du hamiltonien d'interaction en fonction de l'ellipticité	43
2.8.3 Effet de la polarisabilité	47
2.8.4 Étude en température	48

2.9	Conclusion	48
2.10	Résumé	50
3.	<i>Techniques expérimentales de mesure de l'alignement</i>	51
3.1	Introduction	51
3.2	Les techniques par ionisation-fragmentation moléculaire	52
3.2.1	Principe de la méthode	52
3.2.2	Détection	53
3.2.3	Dissociation moléculaire	56
3.2.4	Avantages et inconvénients des méthodes de photodissociation	56
3.3	Les techniques "tout optique" non intrusives	57
3.3.1	Méthode de polarisation	57
3.3.2	Signal mesuré	60
3.3.3	Défocalisation croisée	68
3.3.4	Le mélange dégénéré à quatre ondes	77
3.4	Conclusion	91
4.	<i>Alignement de la molécule d'éthylène par des impulsions laser femtosecondes</i>	93
4.1	Généralisation du signal aux molécules toupies asymétriques	94
4.1.1	Biréfringence induite	94
4.1.2	Signal en régime perturbatif	95
4.2	Étude en champ faible : spectre de rotation pure de la molécule d'éthylène	97
4.2.1	Montage et protocole expérimental	97
4.2.2	Spectre résolu en temps de la molécule d'éthylène	97
4.2.3	Spectre de rotation pure de la molécule d'éthylène	101
4.3	Étude en champ fort : Alignement moléculaire	104
4.3.1	Résultats à température ambiante : évolution avec l'éclairement	104
4.3.2	Résultats en jet supersonique : évolution avec la température	112
4.4	Alignement tridimensionnel de la molécule d'éthylène	117
4.4.1	Biréfringence pour une impulsion polarisée elliptiquement	117
4.4.2	Évolution expérimentale du signal avec l'ellipticité du champ	118
4.4.3	Cas particulier d'un champ polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$	121

4.5 Conclusion	123
5. Conclusions et perspectives	125
Annexe	128
A. Polarisabilité moléculaire	129
A.1 Molécules linéaires	130
A.2 Molécules toupies asymétriques	130
B. Interaction molécule-champ : Traitement quantique	132
B.1 Hamiltonien rotationnel	132
B.2 Hamiltonien d'interaction et propagateur en régime soudain	132
B.3 Cas intermédiaire entre le régime soudain et le régime adiabatique	134
B.4 Moyennage thermique	134
B.5 Termes d'interaction	135
B.6 Éléments matriciels des cosinus directeurs	135
C. Interaction avec un champ polarisé elliptiquement	141
D. Système laser	144
E. Optimisation de l'alignement par mise en forme d'impulsion laser	146
E.1 Introduction	146
E.2 Résultats	147

1. INTRODUCTION

L'étude et le contrôle de la dynamique rotationnelle des systèmes moléculaires, et plus particulièrement de l'alignement et de l'orientation, connaît depuis 20 ans un intérêt grandissant notamment en raison de son rôle clé dans les processus d'interaction rayonnement-molécule. Contrairement aux atomes, les molécules possèdent des degrés de liberté rotationnels et l'interaction avec un champ électrique est fortement dépendante des angles entre les axes principaux d'inertie de la molécule et la direction de polarisation du champ. C'est le cas de l'ionisation moléculaire [1–5], de la photodissociation [6–8], de l'absorption ou de la génération d'harmoniques [9–19]. En localisant angulairement un axe moléculaire, nous pouvons non seulement étudier le rôle de la distribution angulaire sur ces phénomènes mais aussi favoriser voir optimiser certains processus. Le contrôle des mouvements rotationnels des molécules est aussi un sujet de motivation en chimie. En jouant sur l'orientation des réactants dans un milieu, le rendement d'une réaction peut être augmenté [20] ou une des différentes voies possibles parmi les réactions peut être favorisée au détriment des autres. L'alignement moléculaire intervient dans de nombreux autres domaines, notamment dans les processus de modulation de phase ou de compression d'impulsion [21, 22], dans les phénomènes d'adsorption sur des surfaces [23, 24], pour réaliser une séparation entre isotopes [25], pour la caractérisation d'orbitales moléculaires [13] ou concevoir des portes élémentaires nécessaires au fonctionnement des ordinateurs quantiques [26, 27].

Les processus ou applications qui nécessitent le contrôle des mouvements de rotation moléculaire sont abondants. Motivé par toutes ces possibilités, de nombreux procédés ont été élaborés pour aligner ou orienter les molécules. Les méthodes développées sont basées entre autres sur l'utilisation d'un jet moléculaire, de champs électriques statiques ou d'impulsions lumineuses intenses. Une des techniques d'alignement consiste en effet à utiliser les collisions entre molécules dans un environnement qui présente une distribution de vitesse anisotrope. Par exemple, quand des atomes et des molécules sont en expansion supersonique dans le vide, sous certaines condi-

tions les collisions forcent le moment angulaire des molécules à s'aligner préférentiellement dans la direction perpendiculaire à la direction d'expansion du gaz [28,29]. Dans la technique d'orientation "brute force" [30,31], on oriente la molécule avec un champ électrique statique intense, la molécule doit ainsi posséder un moment dipolaire permanent. Si l'énergie d'interaction est plus importante que l'énergie rotationnelle, les molécules subissent un couple qui les oriente dans la direction du champ. L'utilisation d'un champ statique ne permet pas en général d'obtenir un degré d'orientation important. Ces méthodes ne sont en effet efficaces que pour des températures faibles et pour des champs statiques intenses qui sont relativement difficiles à produire expérimentalement. Une approche alternative à cette stratégie consiste à remplacer le champ statique par une impulsion lumineuse. La capacité de ce type d'interaction à produire un alignement moléculaire a été étudiée théoriquement pour la première fois par Zon et Hatsnelson en 1975 [32]. Cependant, ce n'est qu'au début des années 1990 que l'activité dans ce domaine a connu un fort développement notamment grâce aux travaux expérimentaux de Normand et *coll.* [33] et des travaux théoriques de Friedrich et Herschbach [34] et Seideman [35]. Ces deux derniers articles démontrent qu'une molécule possédant une polarisabilité non isotrope peut être alignée avec une impulsion électrique à travers une interaction non résonnante le long de l'axe de polarisation du champ. Cette approche ne nécessite pas de moment dipolaire permanent et peut donc être appliquée à une vaste variété de molécules. En contrepartie, mis à part pour des champs optiques particuliers [36,37], l'interaction ne permet pas de favoriser une orientation plutôt qu'une autre et conduit uniquement à un alignement moléculaire.

De nombreux travaux aussi bien théoriques [38–51] qu'expérimentaux [33, 52–72] ont été dédiés à l'étude de l'alignement généré par des impulsions laser. Deux régimes ont notamment émergé. Le premier considère des impulsions longues comparées à la période de rotation classique de la molécule ($\tau_p \gg \pi\hbar/B$ où B est la constante de rotation de la molécule et τ_p la durée d'impulsion). Dans cette limite, l'interaction peut être considérée comme adiabatique dans le sens où à chaque instant pendant l'interaction avec le champ, l'état du système peut être vu comme la solution d'une molécule exposée à un champ statique de même intensité. En conséquence, le maximum d'alignement est atteint au maximum du champ puis l'alignement diminue et la molécule retourne dans son état initial à la fin de l'impulsion. L'alignement en régime adiabatique a été étudié avec des molécules linéaires simples [33, 52, 54, 55] et des molécules plus complexes comme l'iodobenzène C_6H_5I [73, 74]. Cette stratégie s'avère très effi-

cace en terme d’alignement, elle est néanmoins restreinte aux applications qui ne souffrent pas de la présence du champ. Les champs peuvent en effet induire des effets annexes non désirés sur les processus que l’on souhaite étudier. Cette limitation peut être contournée lorsque la durée du champ est beaucoup plus courte que la période rotationnelle de la molécule ($\tau_p \ll \pi\hbar/B$). L’excitation de la molécule par le champ est alors “soudaine” ce qui implique que la molécule n’a pas le temps de s’aligner pendant l’impulsion. Cependant, l’interaction produit une superposition cohérente d’états rotationnels qui, une fois le champ éteint, évoluent librement. Du fait de la nature quantifiée des niveaux d’énergie rotationnelle, le paquet d’ondes créé se rephase à des temps spécifiques et conduit à un alignement périodique et transitoire des molécules dans la direction de polarisation du champ tant que la cohérence du système est conservée [43, 46]. La première démonstration expérimentale de ce phénomène date de 2001 par Rosca Pruna et *coll.* [56]. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés principalement dans les molécules linéaires comme N_2 , O_2 et CO_2 [62, 69–71].

On dénombre avant 2004 très peu d’expériences sur l’alignement non-adiabatique de molécules plus complexes. Nous pouvons cependant citer les expériences du groupe de Stapelfeldt [75, 76] montrant l’alignement post-impulsion de la molécule asymétrique C_6H_5I . Ces molécules sont particulièrement intéressantes au regard des différentes applications précédemment citées. Contrairement aux molécules linéaires, elles possèdent trois axes principaux d’inertie différents, l’objectif n’est donc plus de localiser angulairement un axe moléculaire, mais de contrôler simultanément les trois axes d’inertie de la molécule. Il est donc important d’étudier la dynamique rotationnelle engendrée par une impulsion laser ultra-courte sur ce type de molécule.

Ce document présente les travaux théoriques et expérimentaux consacrés à l’étude de l’alignement des molécules linéaires et toupies asymétriques, avec une attention toute particulière à la molécule d’éthylène, engendré par des impulsions laser non-résonnantes intenses et ultra-brèves. La molécule d’éthylène a été choisie comme molécule-test simple. C’est en effet une molécule légèrement asymétrique précurseur des hydrocarbures. Cette molécule présente de plus un intérêt particulier dans le contexte des solides nanoporeux comme les zéolithes. Les champs électriques internes dans ces solides sont en effet comparables au champ électrique des impulsions laser utilisées pour aligner les molécules. Ce travail constitue donc une étape essentielle à une étude plus approfondie des molécules piégées dans des solides [77, 78].

Le chapitre 2 commence par une description de l’interaction entre un ensemble de molécules

et une impulsion laser. Les observables utilisées pour décrire l'alignement moléculaire seront introduites et les effets des différents paramètres sur l'alignement induit tels que la température, la durée d'impulsion, l'éclairement, la polarisation et la géométrie de la molécule seront étudiés théoriquement.

Le chapitre 3 est consacré aux différentes méthodes expérimentales élaborées au laboratoire pour produire et mesurer l'alignement moléculaire. Certaines de ces techniques ont été initialement développées pendant la thèse de Vincent Renard [79]. La dernière technique qui sera présentée dans ce chapitre a été élaborée pendant cette thèse et utilisée pour mesurer l'alignement de la molécule CO_2 .

Le 4^{ème} chapitre est dédié à l'étude expérimentale de l'alignement non-adiabatique de la molécule d'éthylène. En particulier, une méthode est proposée et testée pour induire un alignement non-adiabatique simultané des trois axes d'inertie de la molécule.

Cette thèse termine par les différentes perspectives envisageables à la suite de ce travail.

2. THÉORIE DE L'ALIGNEMENT MOLÉCULAIRE

2.1 Définitions

Un alignement moléculaire correspond à un confinement angulaire (ou une localisation) d'un ou plusieurs axes de la molécule à un instant donné autour d'un axe fixe (ou plusieurs). Les axes fixes sont généralement choisis comme étant les axes du repère du laboratoire que nous noterons par la suite \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} . Il existe différentes configurations d'alignement moléculaire. Celles-ci sont représentées sur la figure 2.1. Par exemple, un alignement unidimensionnel (ou alignement 1-D) est obtenu lorsqu'un seul axe de la molécule est localisé. Une délocalisation planaire de la molécule correspond à un axe moléculaire contenu dans un plan. Enfin, un alignement tridimensionnel, ou alignement 3-D, est obtenu lorsque les trois axes moléculaires sont localisés selon trois directions distinctes du référentiel du laboratoire.

L'alignement induit par une impulsion laser dépend de nombreux paramètres. C'est par exemple la durée de l'impulsion, l'éclairement ou bien la température rotationnelle du gaz. La géométrie, et par conséquent la structure énergétique de la molécule, joue aussi un rôle important dans l'interaction. Une molécule linéaire ne peut pas par exemple être alignée tridimensionnellement, celle-ci ne possédant qu'un axe moléculaire. Il est donc important de commencer par un rappel sur les énergies et les fonctions propres des différents types de molécules que nous sommes susceptibles de rencontrer.

2.2 Les molécules : repères, hamiltonien et fonctions propres

L'étude de l'énergie et des fonctions propres d'une molécule est un problème complexe. Elle repose en premier lieu sur une simplification du système en classifiant les différentes contributions à l'énergie. L'approximation la plus couramment utilisée est l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer les mouvements rapides des électrons par rapport à ceux plus lents des noyaux. L'hamiltonien nucléaire peut alors être considéré comme une

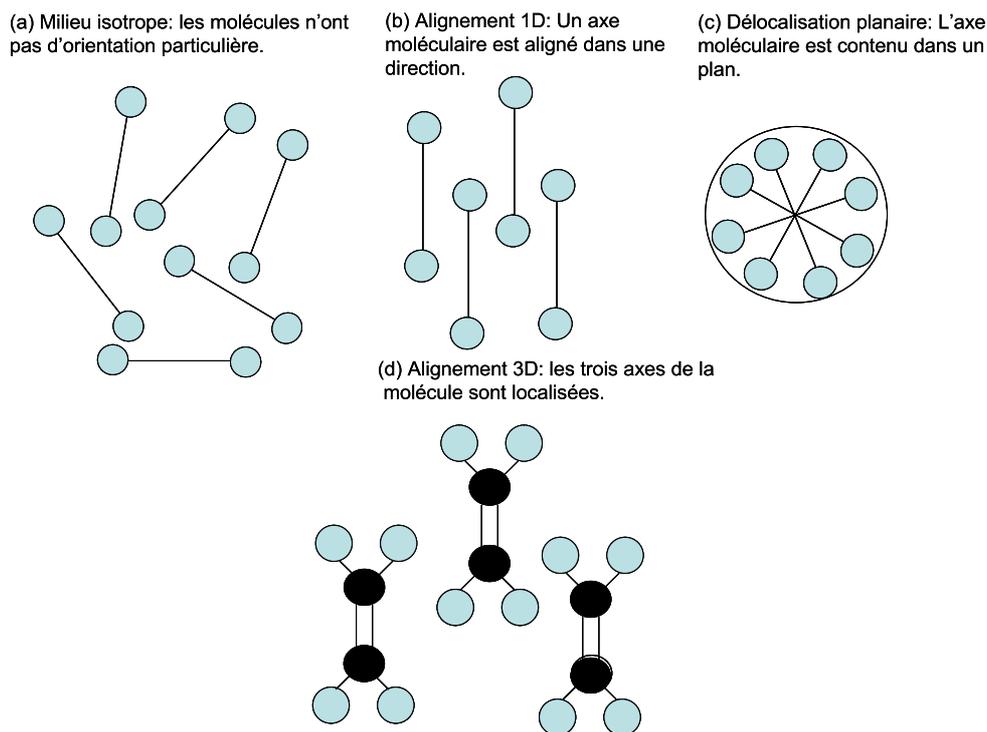


Fig. 2.1: Les différentes configurations d'alignement moléculaire.

perturbation de l'hamiltonien électronique. Dans cette approximation, les interactions entre niveaux électroniques sont négligées et les noyaux sont supposés n'effectuer que des mouvements de faibles amplitudes autour d'une position d'équilibre stable. Le mouvement des noyaux se décompose alors en trois contributions. D'une part, les mouvements de translation et rotation globale de la molécule et d'autre part les déformations de faibles amplitudes des noyaux autour de leur position d'équilibre. Comme l'énergie translationnelle est une grandeur continue, elle n'est pas quantifiée. Les mouvements de rotation vont quant à eux définir la structure énergétique rotationnelle de la molécule et les déformations de faible amplitude vont être assimilées aux énergies de vibrations moléculaires.

Dans le cadre de ce travail, la molécule est supposée toujours être dans son état électronique et vibrationnel fondamental. Seuls les états rotationnels de la molécule seront donc considérés. Nous allons de plus faire l'approximation du rotateur rigide qui consiste à considérer les distances internucléaires constantes.

2.2.1 Repères

Pour étudier la rotation moléculaire, il est nécessaire de définir deux repères de référence :

- un repère orthonormé direct fixe $R_L = (O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, appelé repère du laboratoire,
- un repère orthonormé direct mobile $R_M = (O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$, attaché à la molécule, qui permet de définir les mouvements de rotation de la molécule par rapport au premier repère.

Le repère mobile est choisi comme étant le repère principal d'inertie. Nous rappelons que dans ce repère, le moment d'inertie, qui est un tenseur de rang 2, est diagonal :

$$I = \begin{pmatrix} I_X & 0 & 0 \\ 0 & I_Y & 0 \\ 0 & 0 & I_Z \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

La matrice de passage entre le repère fixe et le repère mobile est définie à partir des trois angles d'Euler θ, ϕ, χ . θ représente l'angle entre l'axe Z moléculaire et l'axe z du laboratoire, ϕ et χ décrivent respectivement la rotation de la molécule autour des axes z et Z (cf. figure 2.2).

La matrice de passage R a pour expression [80] :

$$R = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \chi \cos \theta - \sin \phi \sin \chi & \sin \phi \cos \chi \cos \theta + \cos \phi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \sin \chi \cos \theta - \sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \sin \chi \cos \theta - \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

et la relation permettant le changement de repère s'écrit :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R^{-1} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Remarque : les éléments de la matrice de rotation représentent les cosinus directeurs entre les axes des deux repères. Nous les noterons par la suite $\cos \theta_{\gamma\Gamma}$, avec $\gamma = x, y, z$ et $\Gamma = X, Y, Z$. Ils vérifient les relations suivantes :

$$\sum_{\gamma} \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} = 1, \quad \sum_{\Gamma} \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} = 1. \quad (2.4)$$

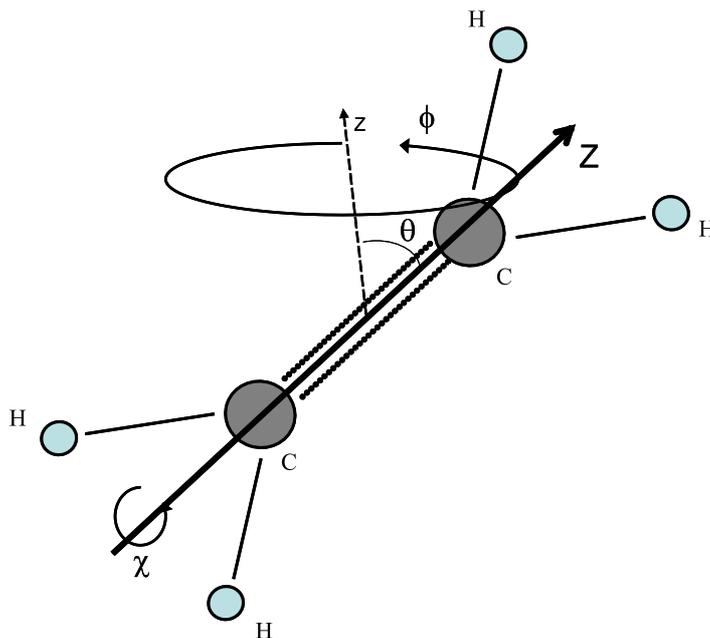


Fig. 2.2: Angles d'Euler illustrés avec la molécule d'éthylène C_2H_4 . θ est l'angle entre l'axe z du laboratoire et l'axe de la double liaison carbone de la molécule. ϕ et χ décrivent respectivement la rotation de la molécule autour de l'axe z et Z .

2.2.2 Hamiltonien et fonctions propres

Les molécules sont classifiées selon les relations existantes entre les éléments du tenseur d'inertie. Celles qui possèdent la propriété $I_X = I_Y = I_Z$ sont des toupies sphériques, c'est le cas par exemple du méthane (CH_4 cf. figure 2.3) ou de l'hexafluorure de soufre (SF_6). Les molécules avec $I_X = I_Y$ et $I_Z = 0$ sont des molécules linéaires. C'est le cas de toutes les molécules diatomiques. Nous trouvons ensuite les molécules possédant la propriété $I_X = I_Y < I_Z$ ou $I_X = I_Y > I_Z$. Dans le premier cas, les molécules sont des toupies symétriques aplaties ("oblate" en anglais) et dans le deuxième cas, des toupies symétriques allongées ("prolate" en anglais). Reste les molécules qui possèdent trois moments d'inertie distincts. Ce sont les molécules les plus nombreuses. Elles sont dites asymétriques.

Dans l'approximation du rotateur rigide, le hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$H_{rot} = \sum_i B_i J_i^2 \quad \text{avec} \quad i = X, Y, Z \quad (2.5)$$

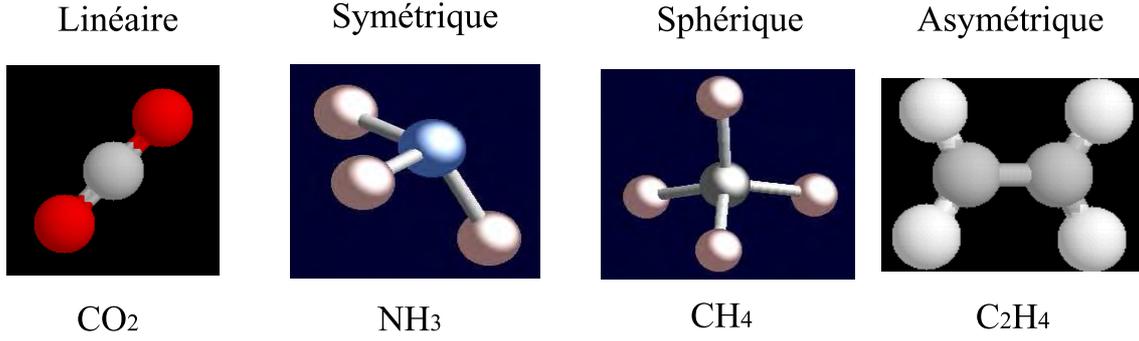


Fig. 2.3: Les différents types de rotateurs rigides.

où les J_i représentent les composantes du moment cinétique exprimées dans le repère moléculaire et B_i sont les constantes de rotation définies par :

$$B_X = \frac{h}{8\pi^2 c I_X}, B_Y = \frac{h}{8\pi^2 c I_Y}, B_Z = \frac{h}{8\pi^2 c I_Z}. \quad (2.6)$$

Il est à noter que les constantes de rotation sont généralement écrites A , B , et C . Le choix d'accrochage de ces constantes aux axes X , Y et Z est un problème complexe que nous n'aborderons pas. Il dépend de la molécule et du type d'interaction étudié. Les énergies E_{rot} et les fonctions propres Ψ associées au hamiltonien rotationnel (2.5) sont déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H_{rot}\Psi = E_{rot}\Psi. \quad (2.7)$$

Le hamiltonien fait intervenir les composantes J_i du moment cinétique \vec{J} . Il existe une base propre commune aux opérateurs J^2 , J_z (repère du laboratoire) et J_Z (repère moléculaire). Les fonctions propres associées à cette base se mettent sous la forme :

$$\Psi(\phi, \theta, \chi) = \Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi) = \frac{1}{2\pi} \Theta_{J,K,M}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\chi} \quad (2.8)$$

où J , K , et M sont trois nombres quantiques vérifiant :

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad -J \leq K \leq J, \quad -J \leq M \leq J. \quad (2.9)$$

K et M représentent respectivement les nombres quantiques de projection du moment cinétique \vec{J} sur les axes \vec{Z} et \vec{z} . La fonction $\Theta_{J,K,M}(\theta)$ a pour expression [81]

$$\Theta_{J,K,M}(\theta) = (-1)^{(J-K)} \left[\frac{(J+K)!(J+M)!}{(J-K)!(J-M)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{(2J+1)}}{2J!} (1 - \cos \theta)^{\frac{1}{2}(K-M)} \\ (1 + \cos \theta)^{\frac{1}{2}(-K-M)} \left(\frac{d^{J-M}}{dt^{J-M}} \right) (1 - \cos \theta)^{(J-K)} \left(\frac{d^{J-K}}{dt^{J-K}} \right) (1 + \cos \theta)^{2J}$$

Ces fonctions $\Psi_{J,K,M}(\theta, \chi, \phi)$ sont généralement écrites sous forme de matrice de Wigner définie par [80] :

$$D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi) = \langle J, M | R(\phi, \theta, \chi) | J, K \rangle \quad (2.10)$$

où $R(\phi, \theta, \chi)$ représente l'opérateur rotation associé à la matrice de rotation (2.2) :

$$R(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi J_z} e^{-i\theta J_y} e^{-i\chi J_z}. \quad (2.11)$$

En utilisant ces deux dernières équations, les fonctions $\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi)$ se simplifient :

$$\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi) = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi). \quad (2.12)$$

Ces fonctions d'onde définies, nous sommes en mesure de déterminer les fonctions propres et les énergies rotationnelles des molécules selon la catégorie à laquelle elles appartiennent.

Remarque : ces fonctions se simplifient lorsque $K = 0$, c'est à dire lorsque l'axe Z moléculaire est perpendiculaire au moment cinétique. Les fonctions $\Psi_{J,K=0,M}(\phi, \theta, \chi)$ sont alors données par les harmoniques sphériques $Y_J^M(\theta, \phi)$.

Les molécules sphériques

Pour ce type de molécule, la relation entre les composantes du moment cinétique s'écrit $I_X = I_Y = I_Z$. Le hamiltonien rotationnel se simplifie comme :

$$H_{rot} = B_Z J^2. \quad (2.13)$$

Comme les fonctions $\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi)$ sont états propres de J^2 , elles sont aussi états propres du hamiltonien (2.13). L'énergie associée se détermine aisément par :

$$E_{rot} = B_Z \hbar^2 J(J+1). \quad (2.14)$$

L'énergie est indépendante des nombres quantiques K et M . Les niveaux d'énergie sont donc dégénérés $(2J+1)$ fois en K et en M , soit une dégénérescence totale de $(2J+1)^2$.

Les molécules symétriques

Pour ce type de molécule, on a $I_X = I_Y \neq I_Z$ et le hamiltonien rotationnel s'écrit :

$$H_{rot} = B_X(J_X^2 + J_Y^2) + B_Z J_Z^2 = B_X J^2 + (B_Z - B_X) J_Z^2. \quad (2.15)$$

Comme les fonctions $\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi)$ sont états propres de J^2 et J_Z^2 , elles sont aussi états propres du hamiltonien (2.15). L'énergie associée vaut

$$E_{rot} = B_X \hbar^2 J(J+1) + (B_Z - B_X) \hbar^2 K^2. \quad (2.16)$$

Les états J,K et J,-K possèdent la même énergie, les niveaux d'énergie sont donc deux fois dégénérés en K (sauf le cas K=0). D'autre part, l'énergie est indépendante de M. Chaque état est donc dégénéré 2J+1 fois en M. La dégénérescence totale est donc de 2(2J+1) pour les états $K \neq 0$ et 2J+1 pour les états avec K=0.

Les molécules linéaires

Pour ce type de molécule, la projection K du moment cinétique sur l'axe moléculaire est nulle. J_Z^2 n'est pas défini. Le hamiltonien rotationnel s'écrit alors :

$$H_{rot} = B_X(J_X^2 + J_Y^2) = B_X J^2. \quad (2.17)$$

Les états propres du hamiltonien sont les fonctions $\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi)$ pour K=0, soit les harmoniques sphériques $Y_J^M(\theta, \phi)$. Les énergies rotationnelles sont données par la relation :

$$E_{rot} = B_X \hbar^2 J(J+1). \quad (2.18)$$

Chaque état est dégénéré 2J+1 fois en M.

Les molécules asymétriques

Il n'y a pas de relation entre les éléments du moment d'inertie, le hamiltonien s'écrit comme :

$$H_{rot} = B_X J_X^2 + B_Y J_Y^2 + B_Z J_Z^2. \quad (2.19)$$

J_X et J_Y ne commutent pas avec J^2 et J_Z , les fonctions $\Psi_{J,K,M}(\phi, \theta, \chi)$ ne sont donc pas fonctions propres de (2.19). Les éléments matriciels non nuls dans cette base sont :

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | H_{rot} | J, K, M \rangle &= \hbar^2 \frac{B_X + B_Y}{2} [J(J+1) - K^2] + B_Z \hbar^2 K^2 \\ \langle J, K+2, M | H_{rot} | J, K, M \rangle &= \hbar^2 \frac{B_X - B_Y}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \\ &\quad \times \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \\ \langle J, K-2, M | H_{rot} | J, K, M \rangle &= \hbar^2 \frac{B_X - B_Y}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \\ &\quad \times \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Le hamiltonien est diagonal en J et en M mais pas en K . K n'est donc pas un bon nombre quantique. Il n'y a pas de formule analytique des fonctions propres et des valeurs propres du hamiltonien (2.19). Il est donc nécessaire de diagonaliser. Nous appelons $\Psi_{J,\tau,M}$ les états de la base propre moléculaire après diagonalisation. τ est appelé le nombre quantique asymétrique et est défini par :

$$\tau = K_A - K_C, \quad K_A = 0, 1, 1, 2, 2 \dots J, \quad K_C = J, J, J-1, J-1 \dots 1 \quad (2.21)$$

où K_A et K_C sont définis par continuité avec les molécules symétriques comme les projections du moment cinétique sur les axes qui portent les constantes de rotation A et C .

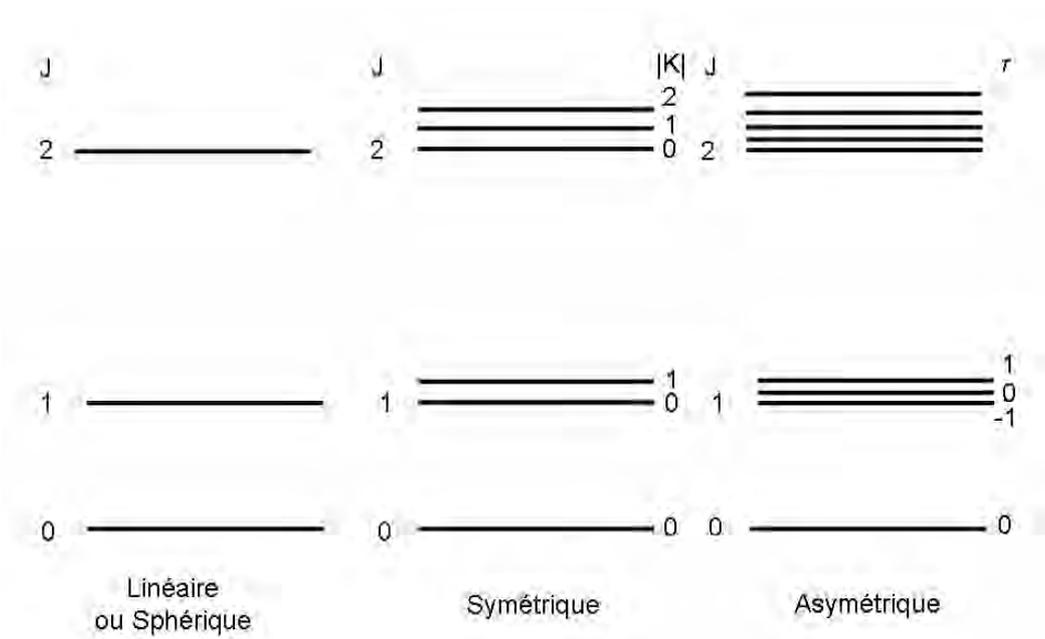


Fig. 2.4: Énergie des niveaux rotationnels en fonction du type de molécule.

Le diagramme 2.4 représente la structure des énergies rotationnelles selon la symétrie de la molécule. Plus la molécule se rapproche d'une toupie asymétrique, plus le spectre de rotation de la molécule est complexe et non régulier.

Nous avons étudié sommairement les énergies et les fonctions propres rotationnelles d'une molécule en fonction de sa symétrie. Nous allons maintenant étudier l'interaction laser-molécule. Dans un premier temps, nous examinerons les différentes observables physiques qui permettent de caractériser l'alignement. Nous étudierons ensuite à travers quels mécanismes une impulsion laser induit un alignement moléculaire.

2.3 Quantification de l'alignement

Pour étudier l'alignement moléculaire, il faut déterminer des critères qui permettent de le caractériser, d'une part, et de le quantifier, d'autre part. L'observable la plus couramment utilisée est la valeur moyenne quantique $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$, où θ est l'angle entre l'axe Z moléculaire et l'axe z du laboratoire (généralement l'axe de polarisation du champ). La valeur $1/3$ pour $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ caractérise un milieu isotrope, les molécules sont alors uniformément distribuées dans les trois directions de l'espace. La valeur $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = 1$ correspond à un alignement maximum de l'axe Z moléculaire dans la direction z du laboratoire ($\theta = 0, [\pi]$) et la valeur $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = 0$ correspond à une délocalisation totale de l'axe Z moléculaire dans un plan perpendiculaire à l'axe z ($\theta = \frac{\pi}{2}, [\pi]$). A l'échelle macroscopique, cette valeur moyenne doit prendre en compte la distribution thermique des populations sur les états rotationnels de la molécule. Si nous considérons une distribution de Boltzmann pour les populations, nous devons calculer pour une molécule de type asymétrique

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \frac{\sum_{J,\tau} g_{J,\tau} e^{-\frac{E_{J,\tau}}{\kappa_B T}} \sum_{M=-J}^{M=+J} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J,\tau,M}(t)}{\sum_{J,\tau} (2J+1) g_{J,\tau} e^{-\frac{E_{J,\tau}}{\kappa_B T}}} \quad (2.22)$$

où κ_B est la constante de Boltzmann, T la température, $g_{J,\tau}$ le facteur de dégénérescence de spin nucléaire. $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J,\tau,M}(t)$ représente la valeur moyenne quantique de l'opérateur $\cos^2 \theta$ calculée dans l'état $|\Psi(t)\rangle$ de la molécule pendant et après interaction, partant de l'état initial $|J, \tau, M\rangle$. Cette quantité nous renseigne uniquement sur le degré d'alignement d'un seul axe moléculaire. Nous pouvons néanmoins généraliser cette expression aux cosinus directeurs entre les axes moléculaires et les axes du laboratoire $\langle \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} \rangle$. Nous sommes alors en mesure de quantifier l'alignement de tous les axes moléculaires Γ avec tous les axes du laboratoire γ .

L'alignement moléculaire peut aussi être caractérisé à travers la distribution angulaire de la molécule. Elle est calculée à partir de la densité de probabilité de présence de l'axe moléculaire définie par :

$$f(\phi, \theta, \chi) = |\langle \Psi_{J,\tau,M}(\phi, \theta, \chi) | \Psi_{J,\tau,M}(\phi, \theta, \chi) \rangle|^2 \quad (2.23)$$

où $\Psi_{J,\tau,M}(\theta, \chi, \phi)$ est l'état de la molécule suite à l'interaction. La distribution angulaire de la molécule pour un angle donné est ensuite déterminée par intégration de l'expression (2.23)

$$f(\theta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\phi, \theta, \chi) d\phi d\chi. \quad (2.24)$$

Dans le cas d'une molécule linéaire, il est possible de dessiner la distribution angulaire de la molécule. Il suffit pour cela d'attribuer à l'axe de la molécule la probabilité de présence $f(\theta)$ et de la tracer dans le repère du laboratoire. Un alignement est alors caractérisé par un allongement de la distribution angulaire le long de l'axe d'alignement, et une délocalisation planaire est caractérisée par une distribution angulaire s'étalant dans un plan perpendiculaire à l'axe d'alignement (*cf.* figure 2.1).

Dans la suite, ces deux observables seront utilisées pour mesurer et quantifier l'alignement moléculaire.

2.4 Interaction laser molécule

L'interaction entre un ensemble de molécules et une impulsion laser est un problème complexe. Pour le résoudre, le potentiel d'interaction est généralement développé en série de puissance du champ électrique $\vec{E}(t)$ [34]

$$H_{int} = -\vec{\mu}_p \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2}(\vec{\alpha}_L \cdot \vec{E}(t)) \vec{E}(t) + \dots \quad (2.25)$$

Le premier terme du développement fait apparaître le moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_p$ (si il existe) de la molécule et le deuxième terme fait intervenir le tenseur de polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}_L$ exprimé dans le repère du laboratoire. Si l'impulsion utilisée a une durée beaucoup plus longue que sa période optique (approximation des hautes fréquences), et que le champ n'est résonnant avec aucun état électronique ou vibrationnel, tous les termes d'ordre impair dans le développement vont se moyennner temporellement à zéro¹. Il ne reste donc que les termes

¹ Il existe une condition supplémentaire sur le champ pour que les termes d'ordre pair moyennent temporellement à zéro. Il doit en effet être symétrique. Un champ asymétrique (un "demi-cycle" [36, 48] ou un champ

d'ordre pair

$$H_{int} = -\frac{1}{4}(\overrightarrow{\alpha}_L \cdot \overrightarrow{\mathcal{E}}_p(t))\overrightarrow{\mathcal{E}}_p(t) + \dots \quad (2.26)$$

ou $\overrightarrow{\mathcal{E}}_p(t)$ est l'enveloppe temporelle du champ. Les termes d'ordre 4,6, ... sont généralement négligés devant le terme d'ordre 2 (2.26). Ce terme traduit physiquement le fait que le champ électrique met en mouvement forcé les électrons de la molécule. Il induit donc un moment dipolaire électrique $\overrightarrow{\mu}_i$ qui est proportionnel au produit tensoriel entre le tenseur de polarisabilité et le champ électrique. Le moment dipolaire induit n'est généralement pas parallèle au champ électrique. En développant le terme (2.26), il apparaît une dépendance angulaire dans le hamiltonien d'interaction qui, nous allons le voir par la suite, va être responsable d'un alignement de la molécule. Il est à noter ici que les molécules sphériques ne peuvent pas être alignées en utilisant une impulsion laser car ces molécules possèdent un tenseur de polarisabilité isotrope. Le cortège électronique est uniformément distribué autour de la molécule et le hamiltonien d'interaction est indépendant des angles d'Euler. Les seules molécules pouvant être alignées avec ce type d'interaction sont donc les molécules linéaires, toupies symétriques et toupies asymétriques.

La dépendance angulaire du hamiltonien d'interaction (2.26) vis-à-vis des trois angles d'Euler (θ, ϕ, χ) est différente selon la symétrie de la molécule et selon la polarisation du champ électrique appliqué. Par la suite, nous allons étudier en détail le cas d'une molécule linéaire qui interagit avec un champ polarisé linéairement, d'une part, et avec un champ polarisé elliptiquement, d'autre part. Nous généraliserons ensuite au cas des molécules toupies symétriques et toupies asymétriques.

2.5 Les molécules linéaires

2.5.1 Hamiltonien d'interaction

Supposons que le champ électrique précédent est polarisé linéairement dans la direction \overrightarrow{z} du repère du laboratoire choisi ici comme axe de quantification

$$\overrightarrow{\mathcal{E}}_p(t) = \mathcal{E}_p \Lambda(t) \overrightarrow{z} \quad (2.27)$$

qui combine deux fréquences $(\omega, 2\omega)$ [37]) permet d'exciter les termes d'ordre un et d'ordre trois d'hyperpolarisabilité β dans le développement. Ce type d'interaction conduit à l'orientation de la molécule.

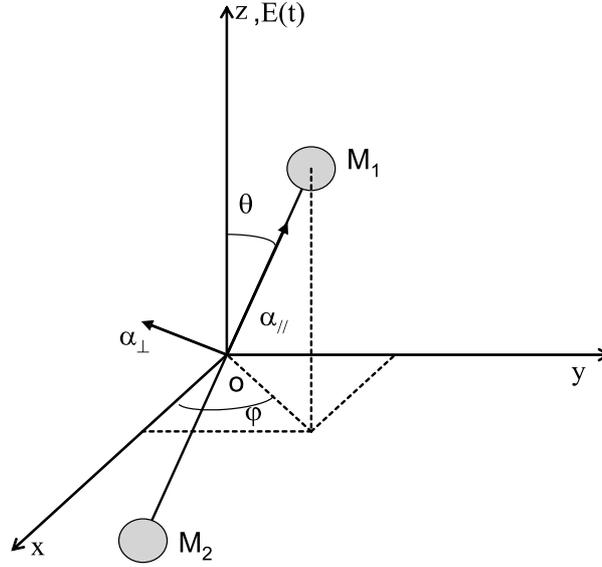


Fig. 2.5: Molécule diatomique soumise à une impulsion laser.

avec \mathcal{E}_p , l'amplitude maximum du champ et $\Lambda(t)$ l'enveloppe temporelle centrée en $t = t_c = 0$. Si la molécule est linéaire, alors le tenseur de polarisabilité moléculaire est diagonal dans le repère moléculaire [82] :

$$\overleftrightarrow{\alpha}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

où α_{\perp} et α_{\parallel} sont respectivement les éléments de la polarisabilité perpendiculaire et parallèle à l'axe moléculaire (*cf.* figure 2.5). En utilisant l'expression (2.26), le hamiltonien d'interaction dans le repère du laboratoire s'écrit

$$H_{int} = -\frac{1}{4} \mathcal{E}_p^2 \Lambda(t)^2 (R^{-1} \overleftrightarrow{\alpha}_M R \cdot \vec{z}) \cdot \vec{z} \quad (2.29)$$

où R est la matrice de rotation définie par l'équation (2.2). Lorsque les molécules sont de symétrie axiale, comme c'est le cas pour les molécules linéaires, les éléments de la polarisabilité dans le repère du laboratoire s'écrivent [82] (*cf.* annexe A) :

$$\alpha_{ij} = (R \overleftrightarrow{\alpha}_M R^{-1})_{ij} = \bar{\alpha} \delta_{ij} + \Delta \alpha (\cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} - \frac{\delta_{ij}}{3}) \quad \text{avec } i, j = x, y, z \quad (2.30)$$

où $\bar{\alpha} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})/3$ est la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité et $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Le premier terme n'a pas de dépendance angulaire. C'est un terme qui n'intervient pas dans la dynamique rotationnelle et qui peut donc être enlevé. En utilisant cette dernière équation, le hamiltonien d'interaction se met sous la forme :

$$H_{int} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}_p^2\Lambda(t)^2\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3}). \quad (2.31)$$

Cette dernière expression montre que le potentiel d'interaction n'est fonction que de l'angle θ , l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de polarisation du champ ($\theta = \theta_{zZ}$). Ce potentiel ainsi que l'amplitude du couple correspondant $-dH_{int}/d\theta$ sont représentés sur la figure 2.6. L'interaction avec le champ laser crée deux puits de potentiel localisés en $\theta = 0$ et π . Si

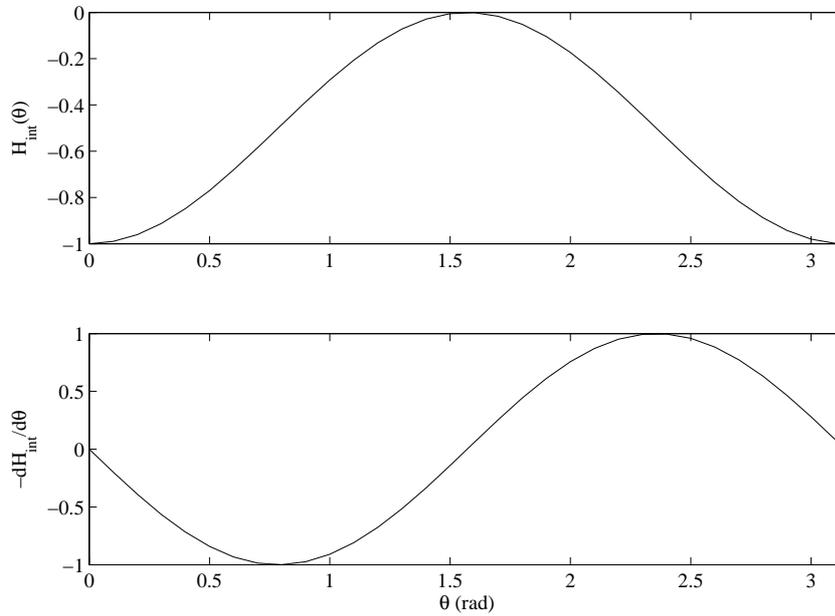


Fig. 2.6: Évolution du potentiel d'interaction et du couple $-dH_{int}/d\theta$ en fonction de l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de polarisation du champ θ .

nous considérons le point de vue classique qui consiste à minimiser le potentiel, cette figure montre que le couple créé entre le moment dipolaire induit et le champ tend à minimiser l'angle entre la direction d'oscillation du champ électrique et l'axe moléculaire. Comme le couple est perpendiculaire à $\vec{\mathcal{E}}_p(t)$ et $\vec{\mu}_i$, et que $\vec{\mu}_i$ n'est pas parallèle à l'axe moléculaire Z , les molécules avec un angle $0 < \theta < \pi/2$ subissent un couple négatif et sont repoussées vers $\theta = 0$ alors que les molécules avec un angle $\pi/2 < \theta < \pi$ subissent un couple positif et sont repoussées cette

fois vers $\theta = \pi$. Du fait de la dépendance angulaire en θ du potentiel d'interaction, le champ engendre donc un mouvement rotationnel de la molécule qui tend à ramener l'axe moléculaire le long de la direction de polarisation du champ. Ce raisonnement "classique" s'applique bien en règle générale lorsque l'impulsion utilisée a une durée relativement longue par rapport à la période de rotation classique de la molécule. Nous allons voir cependant que lorsque l'impulsion est très courte, la dynamique rotationnelle engendrée est beaucoup plus complexe.

2.5.2 Dépendance de l'interaction vis-à-vis de la durée d'impulsion

Régime adiabatique

Jusqu'à présent, aucune hypothèse n'a été faite sur la durée de l'impulsion. En réalité, nous pouvons distinguer deux régimes d'alignement selon la durée de l'impulsion. Si la durée de l'impulsion τ_p est beaucoup plus longue que la période de rotation classique de la molécule ($\tau_p \gg \frac{\pi\hbar}{B}$), alors nous pouvons considérer que la molécule subit un champ constant sur une période rotationnelle. L'interaction peut être considérée comme adiabatique dans le sens où à chaque instant de l'interaction, le vecteur d'état de la molécule suit l'état propre instantané de l'hamiltonien total $H(t) = H_{rot} + H_{int}$:

$$H(t)\Psi_j(t) = E_j(t)\Psi_j(t). \quad (2.32)$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien total pendant l'interaction sont donc toujours connectées à l'état initial. Les vecteurs propres instantanés, solution de l'équation (2.32), sont appelés des états pendulaires et sont notés $|\tilde{J}, M\rangle$. Ces états se déterminent aisément lorsqu'un développement harmonique du potentiel (2.31) est effectué [83]

$$H_{int} = -\frac{1}{8}\mathcal{E}_p^2\Lambda(t)^2\Delta\alpha\left(\frac{4}{3} - \theta^2\right). \quad (2.33)$$

Le calcul des états propres instantanés $|\tilde{J}, M\rangle$ s'effectue dans la base des harmoniques sphériques. Ils se mettent sous la forme [34, 42] :

$$|\tilde{J}, M\rangle = \sum_J d_J(\Delta w)|J, M\rangle \quad (2.34)$$

où $\Delta w = \mathcal{E}_p^2\Delta\alpha$ représente le paramètre d'interaction molécule-champ et d_J les coefficients qui relient les états propres $|\tilde{J}, M\rangle$ de la molécule "habillée" par le champ aux états $|J, M\rangle$. L'énergie associée à ces états est fonction de l'amplitude du champ électrique. Plus l'amplitude

du champ est importante, plus l'énergie est faible. Les états pendulaires vont donc être de plus en plus localisés dans les puits de potentiel en $\theta = 0$ et π au fur et à mesure que l'amplitude du champ augmente. Par conséquent, les molécules ne sont alignées que durant l'impulsion avec un maximum, au maximum du champ. Une fois l'impulsion passée, par suivi adiabatique, le système retourne dans son état initial et le milieu redevient isotrope. Dans ce régime, nous retrouvons le raisonnement classique explicité précédemment.

La figure 2.7 montre l'évolution de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour une molécule soumise à une impulsion longue de 1 ns et d'éclairement crête égal à 5 TW/cm². Lorsque le champ augmente, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ augmente jusqu'à atteindre son maximum au maximum de l'impulsion. Elle redescend ensuite jusqu'à atteindre la valeur 1/3, caractéristique d'un milieu isotrope à la fin de l'impulsion.

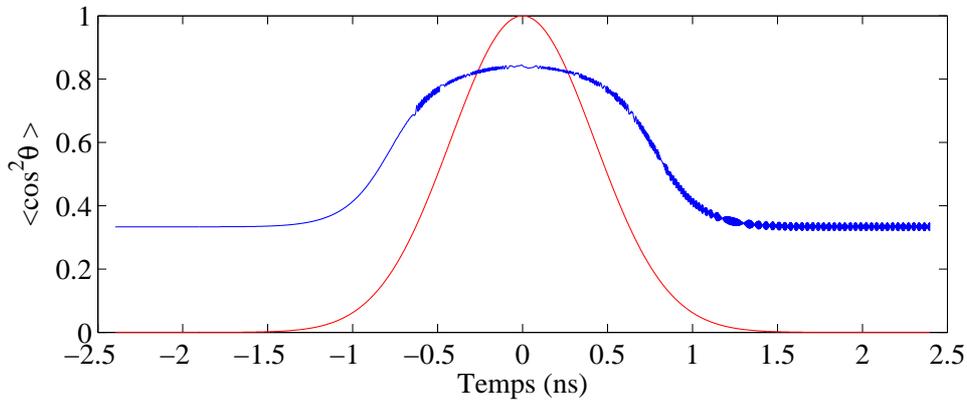


Fig. 2.7: Trait plein : Évolution de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ lorsqu'une molécule linéaire de constante de rotation $B = 1 \text{ cm}^{-1}$ interagit avec une impulsion laser de durée $\tau_p = 1 \text{ ns}$ et d'éclairement $\mathcal{I} = 5 \text{ TW/cm}^2$. Trait discontinu : Profil temporel de l'éclairement normalisé à 1.

Régime soudain

L'autre régime concerne l'utilisation d'impulsions ultra-courtes, de durée très inférieure à la période de rotation de la molécule. Dans cette limite, l'excitation de la molécule est "soudaine" comparée à la rotation moléculaire et le raisonnement classique établi précédemment n'est pas suffisant pour décrire la dynamique rotationnelle engendrée par le champ. Nous devons alors déterminer le vecteur d'état de la molécule soumise à ce type d'impulsion. Nous sommes donc amenés à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le hamiltonien total

$H_{tot} = H_{rot} + H_{int}$:

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = H_{tot}\Psi(t). \quad (2.35)$$

En régime soudain, la molécule est supposée fixe pendant l'interaction (*cf.* annexe B). La dynamique rotationnelle dépend uniquement de l'aire de l'impulsion. Loin d'une résonance électronique et vibrationnelle, la solution de l'équation de Schrödinger se met alors sous la forme [45] (*cf.* annexe B) :

$$|\Psi(t_f)\rangle = e^{\left(\frac{-iBJ^2t_f}{\hbar}\right)} e^{\frac{i\mathcal{E}_p^2\Delta\alpha}{4\hbar} \int_{t_i}^{t_f} \Lambda^2(t)dt \cos^2\theta} |\Psi(t_i)\rangle \quad (2.36)$$

où $|\Psi(t_i)\rangle = |J_0, M_0\rangle$ est l'état initial de la molécule et $|\Psi(t_f)\rangle$ l'état de la molécule juste après l'interaction. Ici, les termes de phase qui n'interviennent pas dans la dynamique ont été omis. L'opérateur $\cos^2\theta$ induit des transitions Raman non résonnantes sur le nombre quantique J tel que $\Delta J = 0, \pm 2$, M restant constant. Nous avons en effet la relation suivante [84] :

$$\cos^2\theta |J_0, M_0\rangle = \alpha_{J_0, M_0} |J_0, M_0\rangle + \beta_{J_0, M_0} |J_0 + 2, M_0\rangle + \gamma_{J_0, M_0} |J_0 - 2, M_0\rangle \quad (2.37)$$

avec

$$\alpha_{J_0, M_0} = \langle J_0, M_0 | \cos^2\theta | J_0, M_0 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J_0(J_0 + 1) - 3M_0^2}{(2J_0 + 3)(2J_0 - 1)}, \quad (2.38)$$

$$\beta_{J_0, M_0} = \gamma_{J_0+2, M_0} = \langle J_0 + 2, M_0 | \cos^2\theta | J_0, M_0 \rangle = \frac{1}{2J_0 + 3} \times \sqrt{\frac{(J_0 + 1 - M_0)(J_0 + 2 - M_0)(J_0 + 1 + M_0)(J_0 + 2 + M_0)}{(2J_0 + 5)(2J_0 + 1)}} \quad (2.39)$$

L'impulsion crée une superposition cohérente d'états rotationnels dans le niveau électronique et vibrationnel fondamental de la molécule (*cf.* figure 2.8) que nous pouvons écrire de la forme :

$$|\Psi(t_f)\rangle = \sum_J C_J^{J_0, M_0} |J, M_0\rangle. \quad (2.40)$$

Contrairement au régime adiabatique, cette superposition d'états subsiste à la fin de l'impulsion et évolue ensuite librement dans le temps

$$|\Psi(t > t_f)\rangle = \sum_J e^{\frac{-iE_J(t-t_f)}{\hbar}} C_J^{J_0, M_0} |J, M_0\rangle \quad (2.41)$$

avec

$$C_J^{J_0, M_0} = |C_J^{J_0, M_0}| e^{i\theta_J^{J_0, M_0}}, \quad \sum_J |C_J^{J_0, M_0}|^2 = 1 \quad \text{avec } \theta_J^{J_0, M_0} \text{ la phase initiale.} \quad (2.42)$$

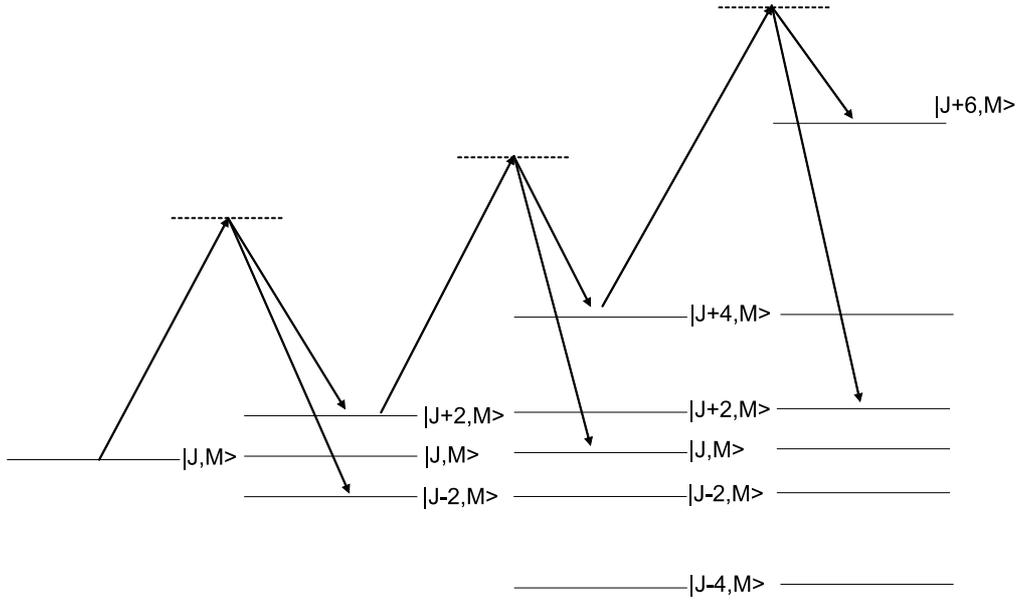


Fig. 2.8: Transitions Raman stimulées non résonnantes induites par une impulsion laser ultra-courte.

Pour des éclaircissements importants, il apparaît un phénomène de transitions en cascade.

L'évolution de ce paquet d'ondes rotationnelles conduit à des alignements périodiques et transitoires des molécules à chaque rephasage des composantes rotationnelles de la superposition d'états. Contrairement au régime adiabatique où seul un alignement moléculaire apparaît, nous pouvons aussi observer une délocalisation planaire de la molécule dans ce régime. La molécule peut "visiter" aussi bien les minima que les maxima du potentiel d'interaction. Le minimum correspond à un alignement moléculaire et le maximum à une délocalisation planaire. Si nous calculons la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t)$, nous montrons en effet que [46] :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) &= \sum_J \alpha_{J, M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2 + 2 \sum_J \beta_{J, M_0} |C_{J+2}^{J_0, M_0} C_J^{J_0, M_0}| \\ &\times \cos(\omega_J t + \Theta_{J, J+2}^{J_0, M_0}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

où $\omega_J = \frac{2B}{\hbar}(2J + 3)$ sont les pulsations des transitions Raman et $\Theta_{J, J+2}^{J_0, M_0}$, la différence de phase entre les états J et $J + 2$. L'équation (2.43) montre que toutes les composantes J de $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t)$ oscillent périodiquement avec la période $\pi\hbar/(B(2J + 3))$, soit une période totale de $\pi\hbar/B$. Cette moyenne oscille autour d'une valeur constante $\sum_J \alpha_{J, M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2$ qui tend vers $1/3$ lorsque le champ utilisé est de faible intensité, et qui tend vers $1/2$ lorsque le champ est intense. Le deuxième terme rephase périodiquement dans le temps et est responsable

d'un alignement ($\langle \cos^2 \theta \rangle > \sum_J \alpha_{J,M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2$) et d'une délocalisation planaire ($\langle \cos^2 \theta \rangle < \sum_J \alpha_{J,M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2$) périodique et transitoire des molécules² [43]. Contrairement au régime adiabatique, la molécule ne s'aligne pas pendant l'impulsion. Celle-ci n'a en effet pas le temps de tourner puisque le champ est de durée beaucoup plus courte que sa période de rotation. Par contre, comme les mouvements rotationnels sont quantifiés, l'axe de la molécule est périodiquement aligné une fois le champ éteint.

Nous rappelons qu'à température non nulle, nous devons considérer un ensemble statistique de molécules avec différentes conditions initiales J_0, M_0 distribuées selon la distribution de Boltzmann. Nous devons donc calculer :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \sum_{J_0} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t), \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_J \sum_{J_0} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \alpha_{J, M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2 \\ &+ 2 \sum_J \sum_{J_0} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \beta_{J, M_0} |C_{J+2}^{J_0, M_0} C_J^{J_0, M_0}| \cos(\omega_J t + \Theta_{J, J+2}^{J_0, M_0}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

où ρ_{J_0} est la distribution de Boltzmann qui s'écrit dans le cas des molécules linéaires :

$$\rho_{J_0} = \frac{g_{J_0} e^{\frac{-B}{k_B T} J_0(J_0+1)}}{\sum_{J=0}^{\infty} g_J (2J+1) e^{\frac{-B}{k_B T} J(J+1)}}. \quad (2.46)$$

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 2.9 la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ pour la molécule de CO₂ lorsque celle-ci interagit avec une impulsion de 100 femtosecondes (fs), d'éclairement crête égal à 60 TW/cm² et à une température de 293 K. Cette trace montre des transitoires de réalignement des molécules tous les $t_r/4$ où $t_r = \frac{\pi \hbar}{B}$. Entre deux récurrences d'alignement, la ligne de base est différente de 1/3 ce qui signifie que la distribution angulaire de l'axe internucléaire n'est pas isotrope. Comme cette ligne de base est constante et supérieure à 1/3, elle est appelée alignement permanent. Cependant, elle ne correspond pas forcément à une localisation angulaire de l'axe de la molécule autour de l'axe de polarisation du champ. Nous avons tracé la distribution angulaire de la molécule au-dessus de la figure 2.9, sur un pic d'alignement et de délocalisation planaire. La distribution est allongée autour de l'axe de

² Dans la littérature, l'alignement moléculaire est défini lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$, où 1/3 correspond à un milieu isotrope. En toute rigueur, un alignement moléculaire est défini lorsque la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est supérieur à l'alignement permanent $\sum_J \alpha_{J, M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2$.

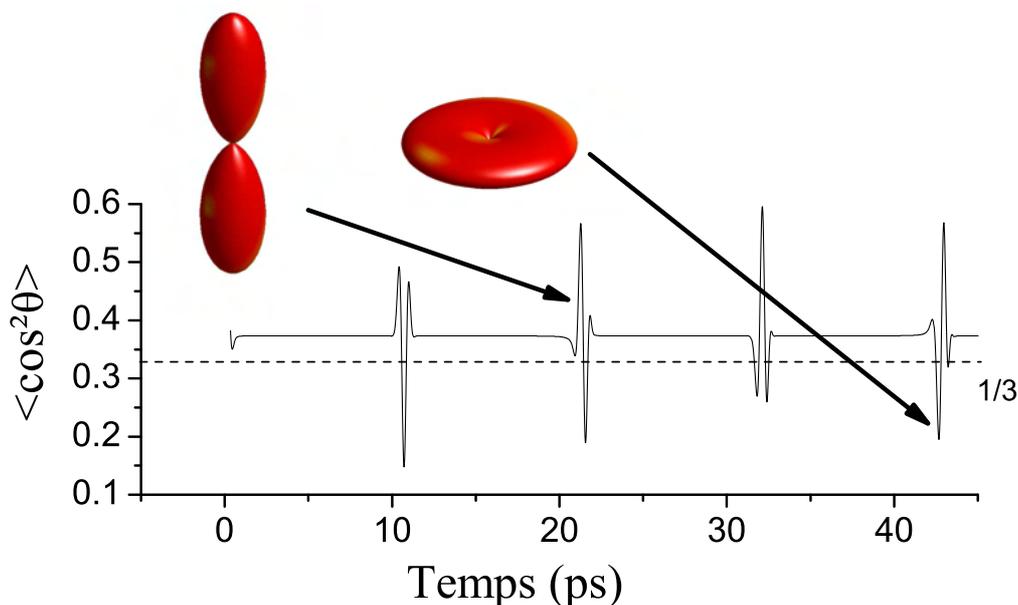


Fig. 2.9: Valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ obtenue pour la molécule de CO_2 lorsque celle-ci interagit avec une impulsion de 100 femtosecondes (fs), d'éclairement crête égal à $60 \text{ TW}/\text{cm}^2$ et à une température de 293 K.

polarisation du champ sur le pic d'alignement ce qui implique que la probabilité de trouver la molécule autour de cet axe est importante. A l'inverse, sur un pic de délocalisation planaire, la distribution angulaire est en forme de "beignet". La molécule est donc préférentiellement localisée dans le plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du champ.

Dans le cas des molécules linéaires, il existe un facteur additionnel dans la distribution des populations qui dépend du nombre quantique J_0 : g_{J_0} . Ce facteur provient d'une statistique sur le spin nucléaire des atomes constituant la molécule. Il contrôle le poids relatif entre les états J pairs et impairs peuplés initialement. Pour la molécule de CO_2 , seuls les états J pairs sont peuplés. Ceci est à l'origine de l'apparition de transitoire d'alignement aux temps $t_r/4$ et $3t_r/4$. Comme les transitions conservent la parité sur le nombre quantique J , nous pouvons en effet décomposer l'expression (2.43) en deux parties, l'une avec un nombre quantique initial J_0 pair et l'autre avec un nombre quantique initial J_0 impair. Si la molécule a tous ses états peuplés initialement, la trace temporelle avec les états initiaux J_0 pairs est en opposition de phase par rapport à la trace avec les états initiaux J_0 impairs aux temps $t_r/4$ et $3t_r/4$. Les traces sont par

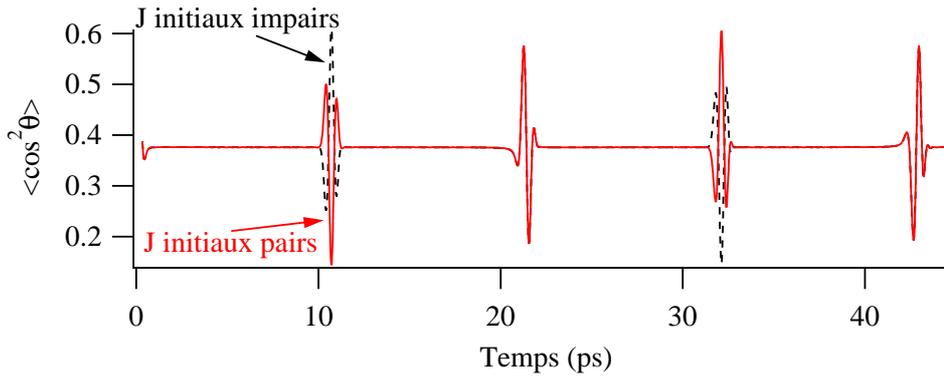


Fig. 2.10: Rôle de la dégénérescence de spin nucléaire pour la molécule de CO_2 lorsque celle-ci interagit avec une impulsion de 100 femtosecondes (fs) d'éclairement crête égal à 60 TW/cm^2 et à une température de 293 K. Trait plein : J initiaux pairs peuplés. Trait discontinu : J initiaux impairs peuplés.

contre en phase aux temps $t_r/2$ et t_r . Par addition, les transitoires d'alignement apparaissent tous les $t_r/2$. Si, comme dans le cas de la molécule CO_2 , seuls les états J pairs sont peuplés, nous obtenons alors des récurrences d'alignement tous les $t_r/4$.

2.5.3 Régime intermédiaire

En toute rigueur, le régime soudain est défini lorsque la condition $\Delta E \tau_p \ll 1$ est satisfaite, où ΔE est la différence d'énergie maximum de la transition excitée par le champ. Les expériences réalisées durant cette thèse et qui sont présentées dans les chapitres suivants, ont été obtenues en régime intermédiaire dit non-adiabatique où $\Delta E \tau_p \leq 1$. Dans ce régime, il apparaît un alignement pendant l'impulsion avec un maximum légèrement décalé par rapport au maximum du champ. Cependant, l'interaction conduit aussi à la création d'une superposition cohérente d'états et induit un alignement périodique et transitoire des molécules une fois le champ éteint. Pour déterminer théoriquement le degré d'alignement atteint avec ce type d'impulsion, nous devons alors résoudre numériquement l'équation de Schrödinger dépendante du temps (2.35) sans approximation sur la durée de l'impulsion (*cf.* annexe B).

2.5.4 Influence de la température et de l'éclairement

Le degré d'alignement dépend de la température et de l'énergie de l'impulsion. La figure 2.11 représente la dépendance du maximum de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour la molécule

linéaire OCS en fonction de la température et de l'éclairement du champ. Cette figure montre que l'alignement est d'autant plus important que l'éclairement est grand et que la température est basse. Le moyennage thermique étant un phénomène incohérent, plus la température est grande, plus les populations sont dispersées sur un grand nombre d'états rotationnels et par voie de conséquence, plus l'alignement est faible. De plus, une diminution de la température entraîne un élargissement temporel des transitoires. Comme il y a moins d'états peuplés initialement, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ oscille avec moins de fréquences différentes et la plage de temps où il y a un rephasage des composantes rotationnelles du paquet d'ondes est améliorée.

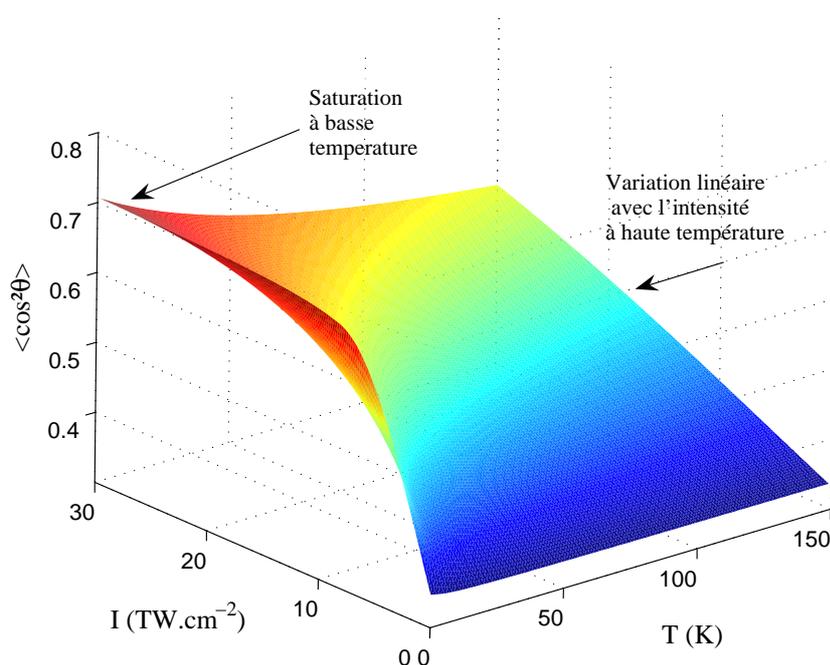


Fig. 2.11: Évolution du maximum de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ en fonction de la température et de l'éclairement pour la molécule OCS ($B=0.202 \text{ cm}^{-1}$). La durée de l'impulsion est fixée à 100 fs.

Nous pouvons distinguer deux régimes en fonction de l'éclairement utilisé :

- un régime linéaire où le degré d'alignement augmente linéairement avec l'éclairement,
- un régime de saturation où le degré d'alignement reste constant.

A une température donnée, la figure 2.11 montre que pour des éclairements faibles et modérés, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ augmente linéairement avec l'éclairement. Il se produit en effet une succession de transitions Raman. Partant d'un état J et M faible, l'impulsion peuple des états

avec un J très supérieur au nombre quantique M . Plus l'éclairement est important, plus le décalage des populations vers les niveaux J grand et $M \ll J$ est important. Cela se traduit physiquement par une augmentation du confinement de l'axe moléculaire autour de la direction de polarisation du champ électrique. L'alignement augmente donc avec l'éclairement puis atteint une saturation³ qui dépend de la température du gaz. En deçà de la saturation, nous pouvons donc écrire :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3 = \xi[\delta + \kappa f(t)]. \quad (2.47)$$

$\xi = (\Delta\alpha/4\hbar)\mathcal{E}_p^2 \int \Lambda^2(t)dt$ est proportionnel à l'énergie, δ représente l'alignement permanent, κ est une constante et $f(t)$ est l'évolution temporelle de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ qui est caractéristique de la molécule. Cette expression décrit la dépendance linéaire de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ vis-à-vis de l'éclairement dans un régime d'éclairement "modéré".

2.5.5 Régime perturbatif

Lorsque le champ utilisé est faible, nous pouvons déterminer une expression approchée de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Dans ce régime d'éclairement, la constante dans l'expression (2.45) tend vers $1/3$ et les différences de phases $\Theta_{J,J+2}^{J_0,M_0}$ tendent toutes vers $\pi/2$. L'expression (2.45) se réécrit alors :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3 = 2 \sum_{J_0} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \sum_J \beta_{J,M_0} |C_{J+2}^{J_0,M_0} C_J^{J_0,M_0}| \sin(\omega_J t). \quad (2.48)$$

En considérant que les populations sont peu perturbées pendant l'interaction et que le champ n'induit des transitions qu'entre états voisins, cette dernière expression devient :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3 = 2 \sum_{J_0} (\rho_{J_0} - \rho_{J_0+2}) \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \beta_{J,M_0} |C_{J+2}^{J_0,M_0} C_J^{J_0,M_0}| \sin(\omega_{J_0+2,J_0} t). \quad (2.49)$$

Cette expression montre qu'en régime perturbatif, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ oscille autour de $1/3$ aux fréquences de transitions Raman ω_{J_0+2,J_0} .

2.5.6 Influence de la polarisation du champ électrique

Un champ polarisé linéairement ne peut aligner les molécules linéaires que dans une direction de l'espace, la direction d'oscillation du champ électrique. Supposons maintenant que le champ

³ Il existe un modèle simplifié qui permet de trouver analytiquement la saturation de l'alignement. Ce modèle est exposé dans la référence [35].

soit polarisé elliptiquement dans le plan xOy et qu'il se propage dans la direction z qui est pris comme axe de quantification. Dans ce système d'axes, le champ a pour expression :

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}_p(t)[a \cos(\omega t) \vec{x} + b \sin(\omega t) \vec{y}] \quad (2.50)$$

où a et b représentent les paramètres de l'ellipse et vérifient $a^2 + b^2 = 1$. Le hamiltonien d'interaction pour le champ (2.50) se détermine aisément à partir du tenseur de polarisabilité (2.28) et de l'équation (2.29) [67]

$$H_{int} = -\frac{1}{4} \mathcal{E}_p^2(t) \Delta\alpha [-a^2 \cos^2 \theta_{zZ} + (b^2 - a^2) \cos^2 \theta_{yZ}] \quad (2.51)$$

avec :

$$\cos^2 \theta_{zZ} = \cos^2 \theta \quad (2.52)$$

$$\cos^2 \theta_{yZ} = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (2.53)$$

Celui-ci fait intervenir l'angle ϕ . Sa distribution n'est donc plus isotrope. Le terme (2.53) induit des transitions supplémentaires sur le nombre quantique M tel que $\Delta M = 0, \pm 2$ [67].

Avant d'aller plus loin, plaçons-nous dans le cas limite $a^2 = b^2 = 1/2$, c'est-à-dire pour un champ polarisé circulairement. Le hamiltonien d'interaction (2.51) se réduit alors à

$$H_{int} = \frac{1}{8} \mathcal{E}_p^2(t) \Delta\alpha (\cos^2 \theta_{zZ} - \frac{1}{3}). \quad (2.54)$$

Cet hamiltonien diffère d'un facteur $-1/2$ avec celui déterminé pour un champ polarisé linéairement (2.31). Ce changement de signe implique que le minimum du potentiel est en $\theta = \pi/2$. Le couple qui est créé tend donc à ramener l'axe de la molécule dans une direction perpendiculaire à l'axe z de propagation du champ. Comme la distribution angulaire sur l'angle ϕ reste isotrope (le hamiltonien d'interaction est indépendant de cet angle), l'impulsion engendre une délocalisation planaire de l'axe moléculaire. Le facteur $1/2$ affecte le degré d'alignement. Le processus d'alignement dans le cas d'une impulsion polarisée circulairement est en effet deux fois moins efficace. Le minimum du potentiel nous renseigne uniquement sur la dynamique rotationnelle engendrée par une impulsion longue. En régime soudain, comme la molécule "visite" aussi bien les minima que les maxima du potentiel d'interaction, nous allons observer un alignement (maximum du potentiel) et une délocalisation (minimum du potentiel) périodique de la molécule par rapport à la direction de propagation du champ. La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est donc déphasée de π par rapport à celle obtenue en polarisation linéaire (signe - dans le

hamiltonien d'interaction) et est diminuée d'un facteur 2. Ceci est confirmé par la figure 2.12 qui présente la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour la molécule CO_2 après interaction avec un champ polarisé linéairement et avec un champ polarisé circulairement. Sur cette figure, les pics d'alignement en polarisation circulaire sont bien deux fois plus petits et en opposition de phase par rapport à ceux en polarisation linéaire.

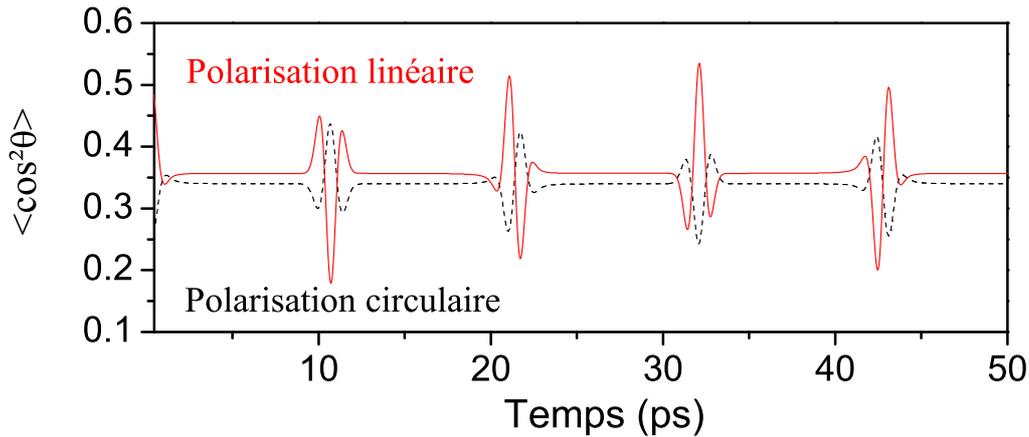


Fig. 2.12: Valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ lorsque la molécule CO_2 est exposée à un champ polarisé linéaire (trait plein) et un champ polarisé circulaire (trait discontinu) à 70 K, pour un éclairement de 20 TW/cm^2 et une durée d'impulsion $\tau_p = 100 \text{ fs}$.

Examinons maintenant le cas général de l'interaction avec un champ polarisé elliptiquement. Il peut se décomposer en la somme d'un champ polarisé linéairement et d'un champ polarisé circulairement. On s'attend donc à obtenir un alignement de l'axe moléculaire selon le grand axe de l'ellipse (comme pour une polarisation linéaire) et à une délocalisation planaire dans le plan de polarisation (comme pour une polarisation circulaire), soit en régime soudain à une alternance d'alignement de l'axe moléculaire entre le grand axe de l'ellipse et l'axe de propagation du champ. C'est effectivement le comportement observé lorsqu'un champ polarisé elliptiquement interagit avec une molécule linéaire. Le hamiltonien (2.51) est en effet composé de deux termes, un premier terme $-a^2 \cos^2 \theta_{zZ}$ qui correspond au hamiltonien d'interaction pour un champ polarisé circulairement dans le plan xOy , et un deuxième terme $(b^2 - a^2) \cos^2 \theta_{yZ}$ qui correspond au hamiltonien d'interaction pour un champ polarisé linéairement dans la direction y ($b^2 > a^2$)

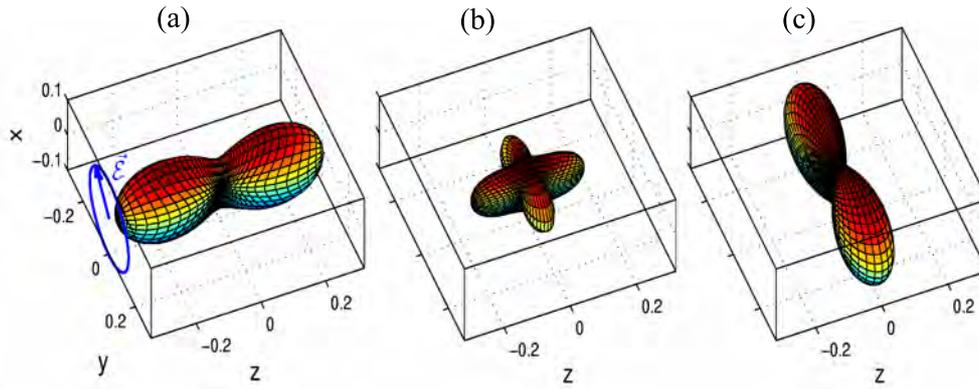


Fig. 2.13: Distribution angulaire de la molécule CO_2 à différents instants après interaction avec une impulsion laser polarisée elliptiquement de paramètre d'ellipticité $a^2 = 1/3$. (a) : au temps $t = T_r/4$, (b) : entre deux transitoires d'alignement, (c) : au temps $t = 3T_r/4$.

ou x ($b^2 < a^2$). Les termes a^2 et $(b^2 - a^2)$ sont des termes d'amplitude qui influent sur le degré d'alignement dans les deux directions. Nous pouvons d'ailleurs déterminer le paramètre a^2 qui donne une alternance d'alignements identiques de l'axe moléculaire entre les deux axes y et z du laboratoire. D'un point de vue énergétique, il faut pour cela égaliser l'énergie apportée sur chacun des cosinus directeurs $\cos^2 \theta_{zZ}$ et $\cos^2 \theta_{yZ}$ dans le hamiltonien d'interaction, soit égaliser a^2 et $(b^2 - a^2)$ [67]. Cela nous donne le paramètre d'ellipticité $a^2 = 1/3$. Cette ellipticité peut s'interpréter comme le meilleur compromis entre la polarisation linéaire et la polarisation circulaire. La figure 2.13 représente la distribution angulaire de la molécule CO_2 déterminée après résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le hamiltonien (2.51) et pour le paramètre d'ellipticité $a^2 = 1/3$. Au temps $t = t_{rot}/4 = 10.6$ ps (figure 2.13 (a)), la distribution angulaire de l'axe intermoléculaire est allongée autour de l'axe z alors qu'au temps $t = 3t_{rot}/4 = 31.8$ ps (figure 2.13 (c)), elle est allongée autour de l'axe y . L'alignement de la molécule alterne donc entre les axes z et y du repère du laboratoire. Entre deux transitoires d'alignement, l'état de la molécule est une superposition de poids égaux des deux alignements (figure 2.13 (b)).

En résumé, une impulsion laser polarisée linéairement qui interagit de façon non résonnante avec une molécule linéaire tend à confiner angulairement l'axe moléculaire autour de la direction d'oscillation du champ électrique. Ce confinement, appelé alignement moléculaire, dépend

de la température rotationnelle de la molécule et de l'énergie de l'impulsion (éclairage crête et durée). Une alternance d'alignement de l'axe moléculaire dans deux directions orthogonales est obtenue en utilisant un champ laser polarisé convenablement. Nous allons maintenant généraliser le concept d'alignement aux molécules toupies symétriques et asymétriques.

2.6 Molécules toupies symétriques

Si la molécule considérée est symétrique, le tenseur de polarisabilité moléculaire associé à la molécule est diagonal dans le repère principal d'inertie. Comme dans le cas des molécules linéaires, les molécules symétriques ont une symétrie axiale. Ce tenseur possède donc deux éléments identiques sur sa diagonale notés α_{\perp} et un troisième α_{\parallel} qui diffère des deux autres. Dans le cas des molécules symétriques allongées, α_{\parallel} est supérieur à α_{\perp} . La situation est donc identique aux molécules linéaires (même hamiltonien d'interaction). Pour les molécules symétriques aplaties, la situation est inversée, α_{\parallel} est cette fois inférieur à α_{\perp} . Le signe de l'hamiltonien d'interaction est donc inversé et le minimum du potentiel est obtenue pour $\theta = \pi/2$. L'axe le plus polarisable est donc localisé dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation du champ.

Comme pour les molécules linéaires, la symétrie axiale du tenseur de polarisabilité implique que l'alignement tridimensionnel de ce type de molécule est impossible. En utilisant un champ polarisé elliptiquement, nous allons en effet observer une alternance d'alignement de l'axe le plus polarisable selon un axe de l'ellipse et l'axe de propagation du champ.

2.7 Molécules toupies asymétriques

L'interaction entre un champ laser et un ensemble de molécules toupies asymétriques diffère sur deux points par rapport à l'interaction avec un ensemble de molécules linéaires ou toupies symétriques. Premièrement, les molécules toupies asymétriques ont une structure énergétique plus complexe. Les fonctions propres moléculaires ne sont pas les harmoniques sphériques $Y_M^J(\theta, \phi)$ mais une combinaison linéaire des états $|J, K, M\rangle$. Deuxièmement, le tenseur de polarisabilité moléculaire n'est pas forcément diagonal dans le repère principal d'inertie. Les éléments non nuls du tenseur de polarisabilité dépendent en effet de la symétrie de la molécule étudiée. Les molécules qui appartiennent aux groupes de symétrie D_2 , C_{2v} ou D_{2h} ont un tenseur de

polarisabilité qui reste diagonal dans ce repère :

$$\vec{\vec{\alpha}} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Pour les autres molécules, le tenseur de polarisabilité n'est plus diagonal et il est assez difficile de traiter l'interaction. Nous nous concentrerons donc par la suite sur les molécules simples appartenant aux groupes cités précédemment.

2.7.1 Cas d'un champ polarisé linéairement

Le champ électrique est polarisé linéairement dans la direction \vec{z} du repère du laboratoire toujours choisi comme axe de quantification. En utilisant les expressions (2.26), (2.27) et (2.55), le hamiltonien d'interaction s'écrit dans ce cas [72, 75, 76]

$$H_{int} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}_p^2(t)[\Delta\alpha_{XY}\cos^2\theta_{zX} + \Delta\alpha_{ZY}\cos^2\theta_{zZ}] \quad (2.56)$$

avec $\Delta\alpha_{IJ} = \alpha_{II} - \alpha_{JJ}$. Le potentiel d'interaction fait intervenir les deux cosinus directeurs suivants :

$$\cos^2\theta_{zX} = \sin^2\theta\cos^2\chi \quad (2.57)$$

$$\cos^2\theta_{zZ} = \cos^2\theta. \quad (2.58)$$

En supposant $\alpha_{ZZ} > \alpha_{XX} > \alpha_{YY}$, le potentiel (2.56) est minimum pour $\theta_{zZ} = 0, \pi$, maximum pour $\theta_{zY} = 0, \pi$ et montre un point de selle pour $\theta_{zX} = 0, \pi$ (voir figure 2.14). Le champ induit un alignement prédominant de l'axe Z moléculaire dans la direction de polarisation du champ mais aussi un alignement de l'axe moyen de polarisabilité avec ce même axe. Dans le cas d'une molécule asymétrique, le processus d'alignement est donc moins efficace car il fait intervenir deux axes.

Lorsqu'une molécule linéaire interagit avec une impulsion ultra-courte, nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'interaction conduisait à la création d'une superposition cohérente d'états rotationnels. Il en est de même pour les molécules asymétriques. Nous pouvons déterminer le vecteur d'état de la molécule juste après l'interaction en utilisant une méthode identique à celle utilisée pour les molécules linéaires. La résolution de l'équation de Schrödinger dépendante

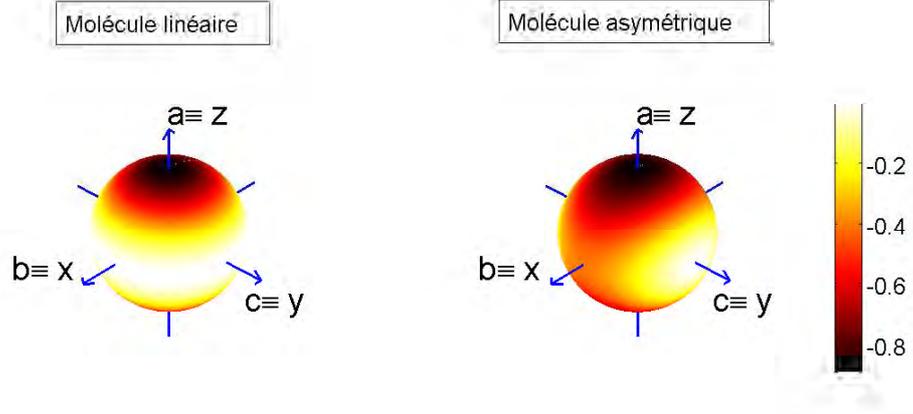


Fig. 2.14: Représentation schématique du potentiel d'interaction (2.56) d'une molécule linéaire et d'une molécule toupie asymétrique sur une sphère de coordonnées $(\theta, \chi, r=1)$. Cette représentation peut être interprétée comme le potentiel dans le repère moléculaire tracé en fonction de l'axe de polarisation de coordonnée θ, χ .

du temps pour le hamiltonien (2.56) donne alors

$$|\Psi(t_f)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_{rot}t_f} e^{\frac{i\mathcal{E}_p^2}{4\hbar} \int_{t_i}^{t_f} \Lambda(t) dt [\Delta\alpha_{XY} \cos^2 \theta_{zX} + \Delta\alpha_{ZY} \cos^2 \theta_{zZ}]} |\Psi(t_i)\rangle \quad (2.59)$$

où H_{rot} représente le hamiltonien rotationnel de la molécule (2.19) et où le vecteur propre initial $|\Psi(t_i)\rangle$ est égal à

$$|\Psi(t_i)\rangle = \sum_{K_0} C_{K_0} |J_0, K_0, M_0\rangle. \quad (2.60)$$

Pour déterminer le vecteur d'état final, nous devons calculer l'action des deux cosinus directeurs $\cos^2 \theta_{zX}$ et $\cos^2 \theta_{zZ}$ sur un état $|J, K, M\rangle$. Le calcul a été effectué en annexe B. L'interaction introduit des transitions sur le nombre quantique J tel que $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ et des transitions en K tel que $\Delta K = 0, \pm 2$, le nombre quantique M reste constant. Contrairement aux molécules linéaires, le champ induit des transitions supplémentaires en $\Delta J = \pm 1$ et en $\Delta K = 0, \pm 2$. Le paquet d'ondes rotationnel fait donc intervenir un grand nombre d'états différents et la dynamique rotationnelle engendrée par le champ va par conséquent être beaucoup plus riche pour les molécules toupies asymétriques.

2.7.2 Exemple pour la molécule d'éthylène C_2H_4

Afin d'illustrer le phénomène, nous avons choisi la molécule d'éthylène pour effectuer les calculs. Cette molécule a pour constante de rotation $B_X = B = 1.001 \text{ cm}^{-1}$, $B_Y = C = 0.828 \text{ cm}^{-1}$, $B_Z = A = 4.864 \text{ cm}^{-1}$. La polarisabilité associée aux axes de la molécule sont $\alpha_{XX} = 3.63 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{YY} = 3.25 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{ZZ} = 5.022 \text{ \AA}^3$. L'axe Z moléculaire est selon la double liaison carbone de la molécule et l'axe X est perpendiculaire à la liaison $C=C$ dans le plan moléculaire (cf. figure 2.15).

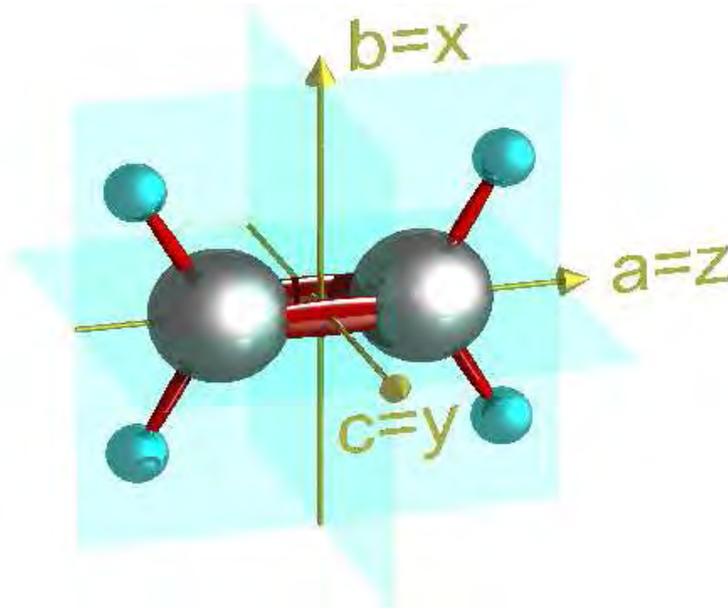


Fig. 2.15: Dessin de la molécule d'éthylène montrant le choix d'accrochage des axes moléculaires.

L'évolution temporelle de $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$, qui caractérise l'alignement de la double liaison carbone avec l'axe de polarisation du champ, est tracée sur la figure 2.16. La simulation a été effectuée à 4 K pour un éclairage de 7 TW/cm^2 et une durée d'impulsion de 100 fs. Après le passage de l'impulsion, la double liaison carbone de la molécule s'aligne ($\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle > 1/3$) et se délocalise ($\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle < 1/3$) périodiquement avec l'axe de polarisation du champ. La structure temporelle observée est plus compliquée que dans le cas des molécules linéaires notamment à cause du nombre quantique K qui n'est pas conservé pendant la rotation d'une molécule asymétrique. Un grand nombre d'états rotationnels avec des écarts énergétiques différents sont peuplés pendant l'interaction avec le champ. Le paquet d'ondes rotationnel créé contient donc plus de fréquences de battement que dans le cas des molécules linéaires. De plus, à cause du manque de régularité

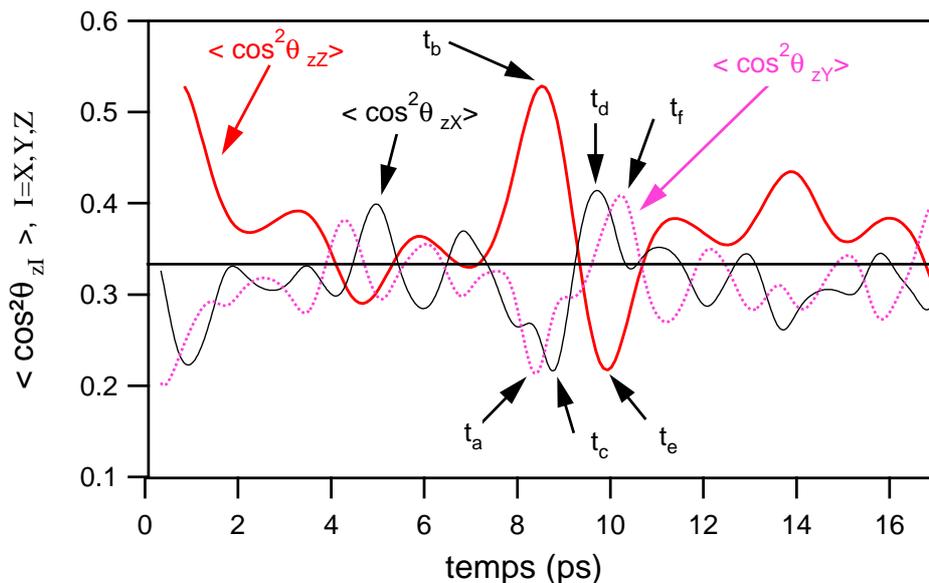


Fig. 2.16: Valeurs moyennes $\langle \cos^2 \theta_{zI} \rangle$, $I = X, Y, Z$, obtenues pour une température de 4 K, un éclairage de 7 TW/cm^2 et pour une durée d'impulsion de 100 fs. t_i : voir texte.

dans la structure énergétique de la molécule, ce paquet d'ondes ne se rephase que partiellement et l'alignement n'est pas strictement périodique. Cela conduit à un alignement final moins important et à une rapide décroissance de l'alignement dans le temps.

Les cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{zI} \rangle$ avec $I = X, Y$ informent sur l'alignement des deux autres axes moléculaires autour de l'axe z de polarisation du champ. Ces deux valeurs moyennes sont représentées figure 2.16. Il apparaît des transitoires d'alignement des deux autres axes moléculaires X et Y avec l'axe de polarisation du champ. Lorsque l'axe le plus polarisable (double liaison $\text{C}=\text{C}$) est aligné sur l'axe de polarisation du champ (au temps t_b sur la figure 2.16), alors les deux autres axes moléculaires sont délocalisés dans le plan perpendiculaire à l'axe de polarisation (aux temps t_a et t_c), et inversement, lorsque l'axe moléculaire le plus polarisable est délocalisé (au temps t_e), une succession d'alignement des deux autres axes moléculaires (aux temps t_d et t_f) est observée. Les traces temporelles $\langle \cos^2 \theta_{zI} \rangle$ présentent des oscillations plus rapides que la trace $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$. Ces oscillations rapides sont dues aux transitions $\Delta K = \pm 2$ induites par le terme $\cos^2 \theta_{zI}$ et qui sont absentes dans le calcul de $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$. Nous remarquons aussi sur cette figure que le degré d'alignement atteint sur les axes moléculaires X et Y est moins important que l'alignement de la double liaison carbone, la polarisabilité étant moins importante sur ces deux axes.

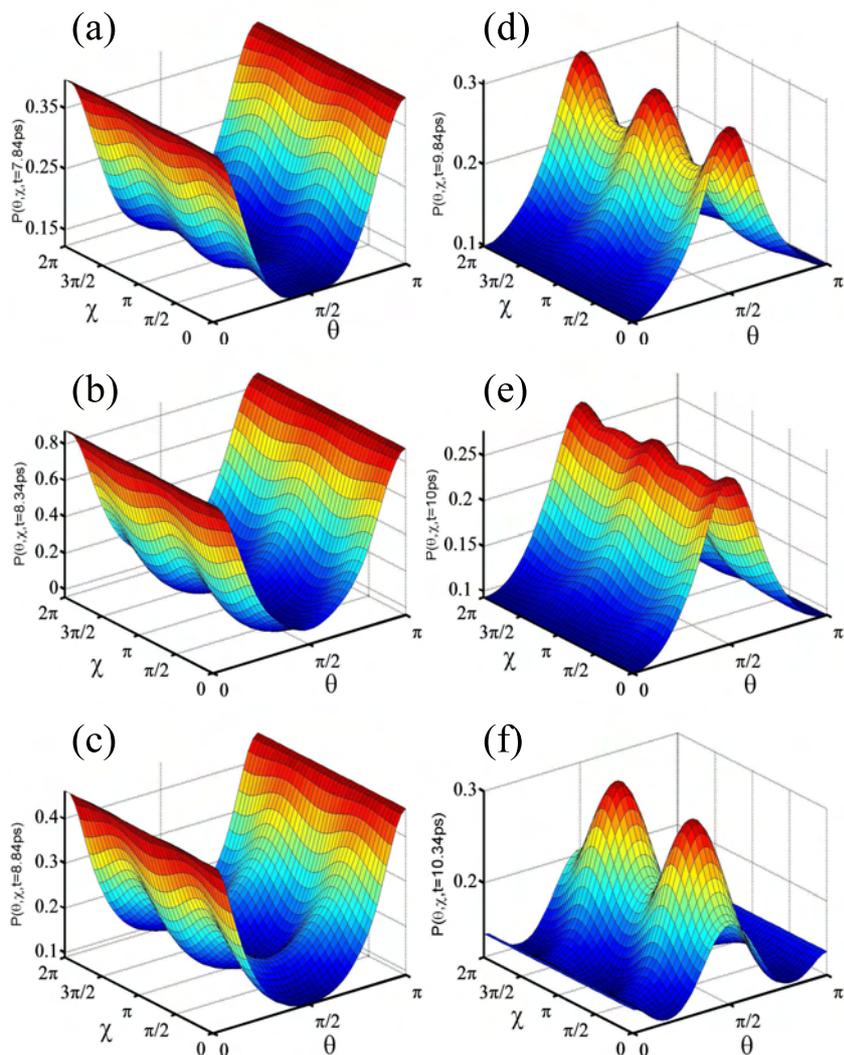


Fig. 2.17: Distribution angulaire $P(\theta, \chi)$ autour du premier transitoire d'alignement (a)-(c) et du premier transitoire de délocalisation de l'axe Z moléculaire (e)-(f).

Pour avoir une meilleure image de l'alignement d'une molécule asymétrique, il est utile d'observer la distribution angulaire de la molécule. La figure 2.17 montre la distribution angulaire de la molécule d'éthylène à différents instants autour du premier pic d'alignement et de délocalisation planaire de la double liaison carbone en fonction des deux angles d'Euler θ et χ . Lorsque l'axe Z est aligné dans la direction de polarisation du champ ($\theta = 0, [\pi]$), les deux autres axes sont délocalisés (figure 2.17 (a)-(c)). L'impulsion engendre donc une petite localisation angulaire de l'angle χ autour de $0, [\pi]$ ce qui correspond à une minimisation de l'angle θ_{zX} , l'angle entre l'axe de polarisation du champ et l'axe intermédiaire de polarisabilité moléculaire.

La molécule est donc préférentiellement alignée de telle sorte que l'axe z de polarisation soit contenu dans le plan XOZ (plan moléculaire).

Lorsque l'axe Z moléculaire (la double liaison carbone) est délocalisé dans le plan perpendiculaire au champ, un alignement successif de l'axe X moléculaire (Fig. (d), $\chi = 0, [\pi]$) puis de l'axe Y moléculaire (Fig. (f), $\chi = \pi/2$) dans la direction de polarisation du champ est observé. Entre temps (Fig. (e)), nous observons une superposition d'alignements des deux axes moléculaires X et Y .

La figure 2.18 montre la dépendance de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$ vis-à-vis de la température et de l'éclairement du champ. Nous pouvons observer un comportement identique à celui caractéristique des molécules linéaires, c'est-à-dire une augmentation de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$ lorsque l'éclairement augmente et la température diminue. A 0 K, le degré d'alignement augmente linéairement jusqu'à saturer vers 0.85 pour un éclairement de 15 TW/cm². Le moyennage thermique dans le cas des molécules toupies asymétriques a un rôle encore plus néfaste sur le degré d'alignement. Une augmentation de la température a en effet pour conséquence une nette diminution de la valeur maximum $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$. Contrairement aux molécules linéaires, il y a beaucoup plus d'états peuplés à une température donnée pour les molécules toupies asymétriques. Le paquet d'ondes induit pendant l'interaction contient alors un grand nombre de fréquences différentes, ce qui est à l'origine de l'abaissement brutal de l'alignement.

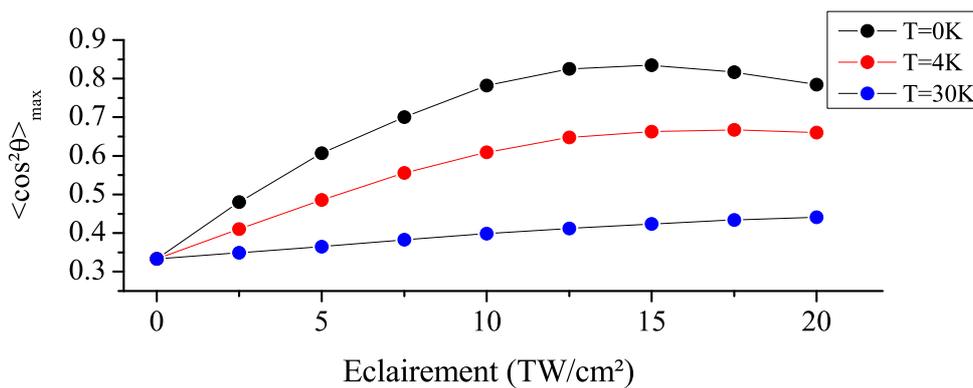


Fig. 2.18: Évolution du maximum de $\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle$ en fonction de la température et de l'éclairement. La durée d'impulsion est fixée à 100 fs.

En conclusion, la dynamique rotationnelle engendrée par un champ laser ultra-court sur une molécule toupie asymétrique est beaucoup plus riche que celle engendrée sur une molécule linéaire. Pour ce type de molécule, il y a une succession d'alignements des trois axes moléculaires dans la direction de polarisation du champ. En contrepartie, l'alignement atteint sur l'axe de plus grande polarisabilité est plus faible et non périodique. De plus, l'alignement de ce type de molécule nécessite de travailler à faible température.

2.8 Alignement tridimensionnel (3-D)

Il reste à étudier l'interaction entre un champ ultra-court polarisé elliptiquement et une molécule toupie asymétrique. Nous allons voir dans ce paragraphe que l'interaction conduit à un alignement tridimensionnel de la molécule. L'étude de cet alignement en fonction de l'ellipticité du champ et de la polarisabilité de la molécule va permettre de déterminer les paramètres qui maximisent l'alignement 3-D.

2.8.1 Hamiltonien d'interaction

Considérons un champ polarisé elliptiquement dans le plan xOy et se propageant dans la direction z toujours choisi comme axe de quantification :

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}_p(t)(a \cos(\omega t) \vec{x} + b \sin(\omega t) \vec{y}) \quad (2.61)$$

a et b représentent les axes de l'ellipse dans les directions x et y . L'interaction entre le champ (2.61) et la polarisabilité moléculaire (2.55) se traduit par

$$H_{int} = -\frac{1}{4} \mathcal{E}_p(t)^2 (\alpha_{xx} a^2 - \alpha_{yy} b^2). \quad (2.62)$$

En développant les éléments de la polarisabilité dans le référentiel moléculaire et en utilisant les deux relations $\sum_{\gamma} \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} = 1$ et $\sum_{\Gamma} \cos^2 \theta_{\Gamma\gamma} = 1$, le hamiltonien d'interaction devient finalement

$$H_{int} = \frac{1}{4} \mathcal{E}_p(t)^2 (\Delta\alpha_{ZX} [a^2 \cos^2 \theta_{zZ} - (b^2 - a^2) \cos^2 \theta_{yZ}] - \Delta\alpha_{XY} [a^2 \cos^2 \theta_{zY} - (b^2 - a^2) \cos^2 \theta_{yY}]). \quad (2.63)$$

$\Delta\alpha_{ZX}$ et $\Delta\alpha_{XY}$ sont respectivement $\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}$, $\alpha_{XX} - \alpha_{YY}$. En posant $\alpha_{XX} = \alpha_{YY}$ dans l'expression (2.63), on retrouve le hamiltonien d'interaction entre une molécule linéaire et un champ

polarisé elliptiquement. Dans le cas des molécules toupies asymétriques, il apparaît deux termes supplémentaires. Ces termes font intervenir les cosinus directeurs entre l'axe Y moléculaire et les axes y et z du repère du laboratoire. Il est donc *a priori* possible d'aligner simultanément deux axes moléculaires dans deux directions perpendiculaires. Si nous utilisons l'argument selon lequel les molécules s'alignent d'abord lorsque le potentiel est minimum, l'expression (2.63) montre en effet que les axes Z et Y moléculaires s'alignent respectivement autour des axes y et z . Si deux axes de la molécule sont alignés dans deux directions orthogonales, alors le troisième axe est localisé dans la troisième direction. Nous obtenons donc un alignement tridimensionnel de la molécule. Cet alignement dépend de deux paramètres importants, l'ellipticité du champ et la polarisabilité de la molécule. Nous allons dans la suite de ce paragraphe étudier les effets de ces deux paramètres sur l'alignement 3-D. Nous prendrons l'éthylène pour illustrer le phénomène.

2.8.2 Étude du hamiltonien d'interaction en fonction de l'ellipticité

Lorsqu'une molécule est soumise à une impulsion polarisée elliptiquement, le hamiltonien d'interaction est paramétré par le paramètre d'ellipticité a . Nous allons déterminer ici le paramètre a qui permet d'obtenir un alignement tridimensionnel efficace de la molécule d'éthylène. Nous entendons par efficace, un alignement identique ou quasi identique des trois axes moléculaires avec les trois axes du laboratoire. Il a déjà été démontré en régime adiabatique qu'un champ polarisé elliptiquement conduit à un alignement tridimensionnel de la molécule [73]. L'axe de plus grande polarisabilité moléculaire est aligné sur le grand axe de l'ellipse et l'axe de plus faible polarisabilité est aligné dans la direction de propagation du champ. Nous allons chercher ici à reproduire cette situation en régime soudain, c'est-à-dire après le passage de l'impulsion. Dans notre cas, l'axe le plus polarisable de la molécule d'éthylène est la double liaison carbone suivant l'axe Z . Cet axe devra s'aligner avec le grand axe de polarisation du champ que nous choisirons comme étant l'axe y ($a < b$). L'axe le moins polarisable, c'est-à-dire l'axe Y moléculaire devra s'aligner sur l'axe de propagation du champ, soit z , et le troisième axe de notre molécule (X) devra s'aligner sur l'axe x . Nous cherchons donc à satisfaire la condition suivante à un instant donné t après le passage de l'impulsion :

$$\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle > \kappa_{xX} , \langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle > \kappa_{yZ} , \langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle > \kappa_{zY} \quad (2.64)$$

où $\kappa_{\gamma\Gamma}$ représente l'alignement permanent associé à la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} \rangle$. Cette condition n'est pas suffisante pour obtenir un alignement tridimensionnel de la molécule. Les inégalités suivantes doivent de plus être satisfaites

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{\gamma X} \rangle &> 0 \quad \gamma = y, z, \\ \langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{\gamma Y} \rangle &> 0 \quad \gamma = x, y. \end{aligned} \quad (2.65)$$

L'axe X moléculaire doit préférentiellement être aligné dans la direction x plutôt que dans les directions y et z et il en est de même pour l'axe Y .

Le paramètre d'ellipticité permettant d'optimiser l'alignement des deux axes Y et Z moléculaires dans les directions respectives z et y est déterminé en égalisant l'énergie apportée aux deux cosinus directeurs $\cos^2 \theta_{zY}$ et $\cos^2 \theta_{yZ}$ dans le hamiltonien d'interaction, soit en égalisant $\Delta\alpha_{XY}a^2$ et $(b^2 - a^2)\Delta\alpha_{ZX}$. Le paramètre d'ellipticité doit donc satisfaire :

$$a^2 = \frac{\Delta\alpha_{ZX}}{\Delta\alpha_{XY} + 2\Delta\alpha_{ZX}}. \quad (2.66)$$

Contrairement aux molécules linéaires, où l'alternance d'alignement est maximisée pour $a^2 = 1/3$, le paramètre d'ellipticité dépend de la polarisabilité moléculaire. Il ne suffit pas de déterminer le meilleur compromis entre la polarisation linéaire et la polarisation circulaire pour optimiser l'alignement tridimensionnel. Il existe en effet une différence de polarisabilité entre les axes Z et Y moléculaire qu'il faut compenser.

Dans le cas de la molécule d'éthylène, le paramètre d'ellipticité a^2 optimum est égal à 0.44. Sur la figure 2.19, nous avons représenté les valeurs moyennes des cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$, $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle$ déterminées par résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le paramètre d'ellipticité a déterminé précédemment. L'éclairement est égal à 20 TW/cm², la durée d'impulsion a été fixée à 100 fs et la simulation a été effectuée pour une température de 0 K ($J=0$) pour l'éthylène. Au temps $t=8.3$ ps après le passage de l'impulsion, ces trois cosinus directeurs sont en phase et ont une valeur supérieure à 0.5. La condition (2.64) est bien satisfaite. Comme l'énergie apportée aux deux cosinus directeurs $\cos^2 \theta_{yZ}$ et $\cos^2 \theta_{zY}$ a été égalisée au sein de l'hamiltonien, le degré d'alignement est identique sur ces deux axes. Les différences des cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{\gamma X} \rangle$, $\gamma = y, z$ et $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{\gamma Y} \rangle$, $\gamma = x, y$ sont tracées sur la figure 2.20. Au temps $t=8.3$ ps, les quatre différences sont en phase et ont une valeur supérieure à 0. La condition (2.65) est donc aussi satisfaite. Cette ellipticité permet donc d'obtenir un alignement simultané des trois axes de la molécule d'éthylène. Il est

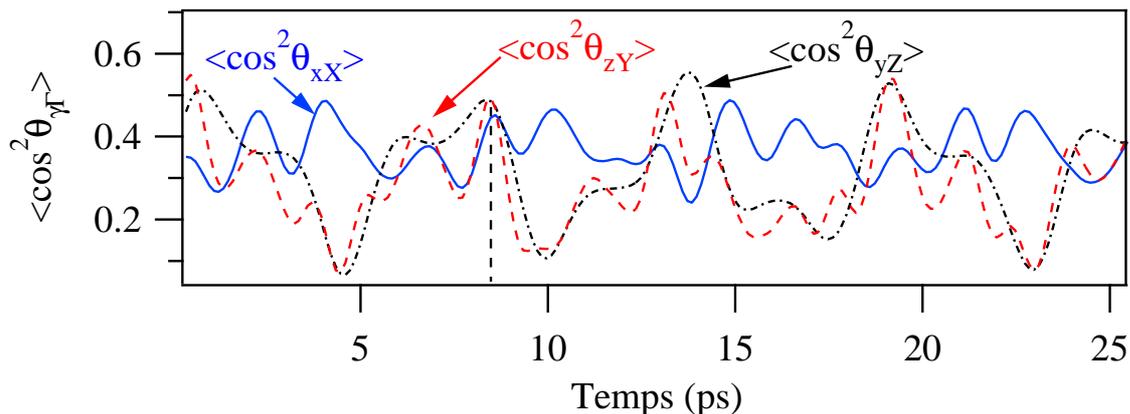


Fig. 2.19: Valeurs moyennes des cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{\gamma\Gamma} \rangle$ obtenues dans la molécule d'éthylène lorsqu'elle est soumise à une impulsion laser de durée 100 fs, d'éclairement égal à 20 TW/cm² à une température de 0 K. Le champ est polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$. La ligne verticale indique l'alignement 3-D.

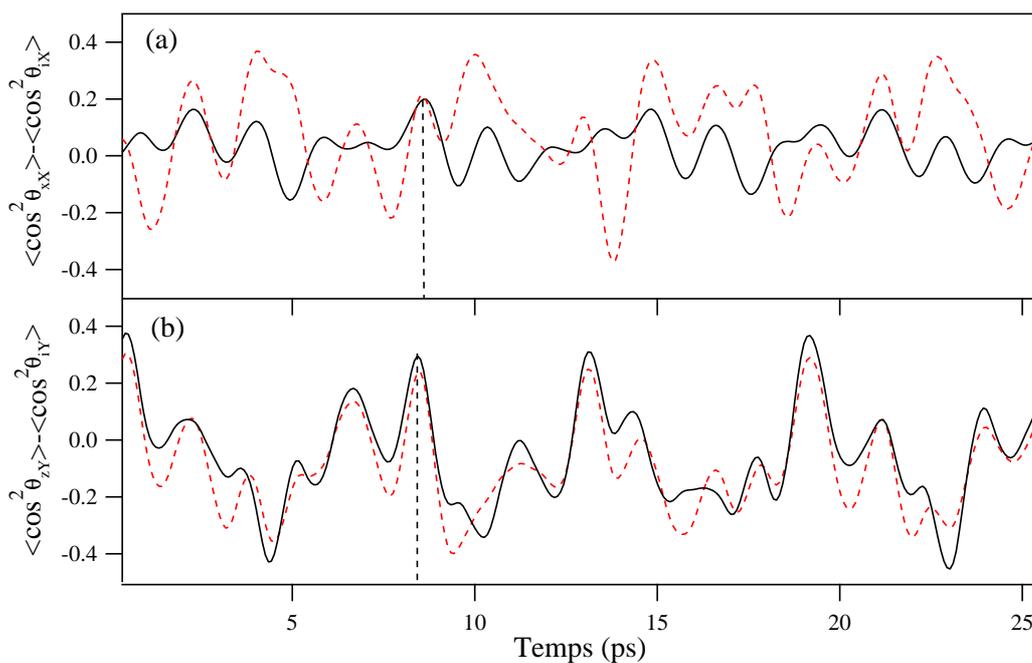
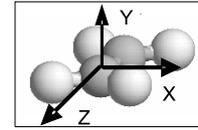


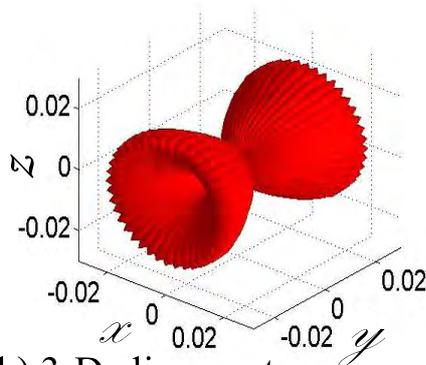
Fig. 2.20: Évolution temporelle des différences des cosinus directeurs. (a) : Trait plein : $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{yX} \rangle$; Trait discontinu $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{zX} \rangle$. (b) : Trait plein : $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{yY} \rangle$; Trait discontinu : $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{xY} \rangle$.

assez difficile de quantifier l'alignement 3-D d'une molécule asymétrique en utilisant les cosinus directeurs. Cela nécessite de tracer trois cosinus directeurs et quatre différences. La figure 2.21 montre la distribution angulaire de la molécule d'éthylène lorsque celle-ci interagit d'une part

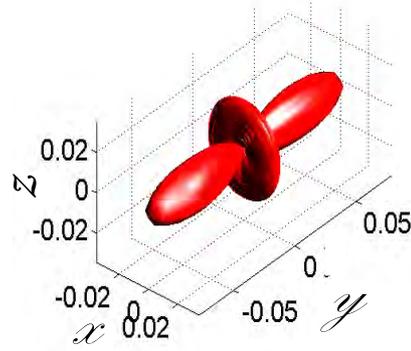
(a) 1-D alignment



C-H bonds



Molecular axes



(b) 3-D alignment

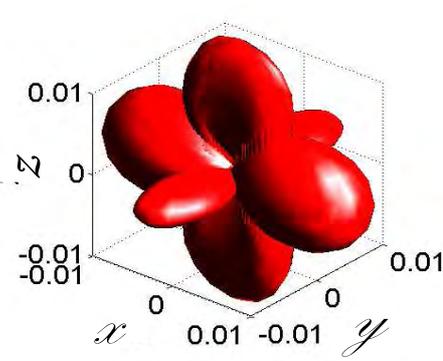
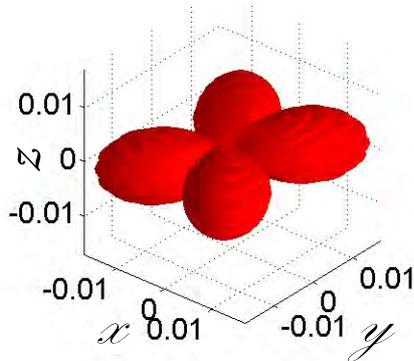


Fig. 2.21: Distribution angulaire des liaisons C-H et des trois axes d'inertie de la molécule d'éthylène à 8.3 ps après excitation par une impulsion de durée 100 fs et d'éclairement égal à 20 TW/cm^2 . (a) avec un champ polarisé linéairement. (b) avec un champ polarisé elliptiquement pour $a^2 = 0.44$.

avec un champ polarisé linéairement et d'autre part avec un champ polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$. Quand il n'y a pas de champ appliqué à la molécule, cette distribution est sphérique, la probabilité de trouver la molécule dans une direction donnée est isotrope. Lorsque le champ est polarisé linéairement, la distribution angulaire de l'axe Z moléculaire est allongée autour de l'axe de polarisation du champ (figure 2.21 (a) à droite). Les deux autres axes sont délocalisés dans le plan xOy . Dans ce cas, seulement l'axe le plus polarisable est aligné par le champ et la distribution angulaire des liaisons C-H de la molécule reste isotrope autour de la liaison C=C, ce qui lui donne une forme de "diabolo" (figure 2.21 (a) à gauche). Par contre, lorsque le champ est polarisé elliptiquement, la distribution angulaire des trois axes de la molécule est allongée

dans trois directions orthogonales (figure 2.21 (b)). La distribution angulaire des liaisons C-H est clairement localisée dans le plan xOy et reproduit la forme géométrique de la molécule, ce qui correspond à un alignement 3-D.

2.8.3 Effet de la polarisabilité

Le paramètre d'ellipticité (2.66) qui optimise l'alignement 3-D dépend de la polarisabilité moléculaire. Il est donc important d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'alignement tridimensionnel. Lorsque α_{XX} tend vers α_{YY} (molécule symétrique), le paramètre (2.66) tend vers $1/2$. Il est alors de plus en plus difficile de différencier les axes moléculaires X et Y et d'obtenir un alignement 3-D important de la molécule. Par contre, le paramètre (2.66) tend vers $1/3$ pour les molécules très asymétriques du point de vue de leur polarisabilité, c'est-à-dire lorsque $\alpha_{XX} = (\alpha_{ZZ} + \alpha_{YY})/2$. Le paramètre moyen de polarisabilité est alors à mi-chemin entre α_{ZZ} et α_{YY} . Nous retrouvons ici l'ellipticité qui permet, dans le cas des molécules linéaires, d'obtenir une alternance d'alignement parfaite de l'axe moléculaire avec deux axes du repère du laboratoire. Dans le cas présent, cette polarisabilité et cette ellipticité permettent d'égaliser et de maximiser les énergies apportées aux cosinus directeurs $\cos^2\theta_{yZ}$ et $\cos^2\theta_{zY}$. L'énergie est équitablement distribuée sur les deux axes moléculaires et l'alignement 3-D est par conséquent plus important.

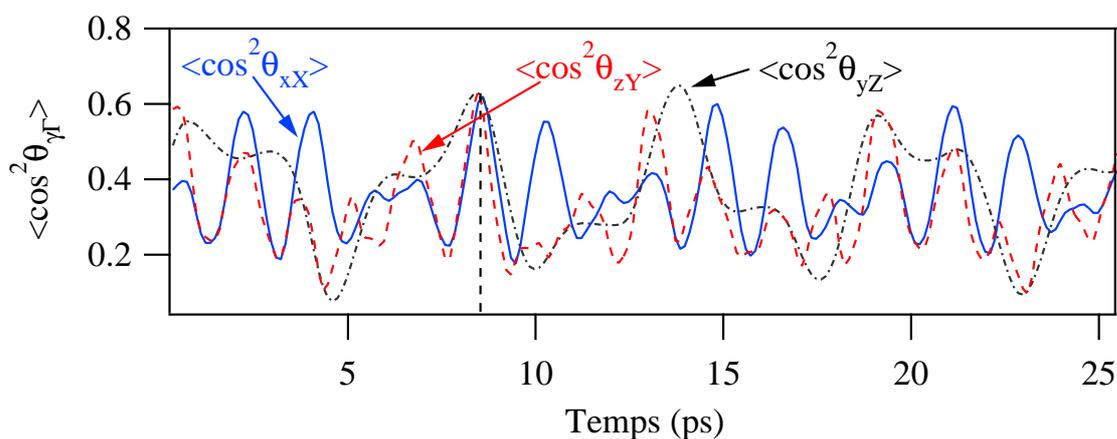


Fig. 2.22: Évolution des cosinus directeurs entre les axes moléculaires (X, Y, Z) et les axes du laboratoire (x, y, z) dans la molécule fictive (voir texte) à 0 K, pour un éclairement de 20 TW/cm^2 , une durée de 100 fs et pour un paramètre d'ellipticité égal à $a^2 = 0.33$. La ligne verticale indique l'alignement 3-D

L'évolution temporelle des cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$, $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle$ dans le cas d'une molécule fictive qui possède une polarisabilité moyenne égale à $\alpha_{XX} = (\alpha_{ZZ} + \alpha_{YY})/2$ et qui a les mêmes constantes de rotation que la molécule d'éthylène est tracée figure 2.22. Le champ est polarisé elliptiquement avec $a^2 = 1/3$ et la température est nulle. Cette figure montre qu'au temps $t=8.3$ ps, les valeurs moyennes de ces trois cosinus directeurs sont en phase et ont de plus la même valeur. Elles sont bien supérieures aux valeurs obtenues dans le cas de la molécule d'éthylène. L'alignement tridimensionnel augmente bien lorsqu'une molécule possède une forte asymétrie de polarisabilité.

2.8.4 Étude en température

Une étude de l'alignement tridimensionnel en fonction de la température a été réalisée. Nous avons représenté sur la figure 2.23 le résultat obtenu à 4 K dans les deux cas suivants : (a) dans le cas de la molécule d'éthylène pour un paramètre d'ellipticité égal à 0.44, (b) dans le cas de la molécule fictive avec $a^2 = 1/3$. L'alignement 3-D de la molécule d'éthylène est préservé à 8.3 ps (figure 2.23 (a)). Cependant, l'alignement de l'axe X moléculaire selon l'axe x est très faible à cette température. Comme la molécule d'éthylène possède une faible asymétrie de polarisabilité, l'alignement tridimensionnel est peu robuste vis-à-vis de la température. Par contre, lorsque la molécule utilisée possède une plus grande asymétrie de polarisabilité (figure 2.23 (b)), une augmentation significative de l'alignement des trois axes moléculaires est observée.

Pour induire un alignement tridimensionnel d'une molécule asymétrique avec un champ polarisé elliptiquement, il faut satisfaire les deux conditions (2.64) et (2.65). Le paramètre d'ellipticité qui maximise cet alignement 3-D est donné par l'équation (2.66). L'alignement 3-D est d'autant plus efficace lorsque ce paramètre tend vers $1/3$, c'est à dire lorsque les polarisabilités moléculaires vérifient $\alpha_{XX} = (\alpha_{ZZ} + \alpha_{YY})/2$.

2.9 Conclusion

Ce chapitre présente l'étude théorique de l'interaction entre un champ laser et un ensemble de molécules. Le formalisme permettant de traiter l'interaction est donné ainsi qu'une analyse de l'alignement produit. Lorsque qu'une molécule est exposée à un champ polarisé linéairement, l'interaction entraîne un alignement de l'axe moléculaire le plus polarisable de la molécule dans la direction de polarisation du champ. Si celui-ci à une durée inférieure à la période de ro-

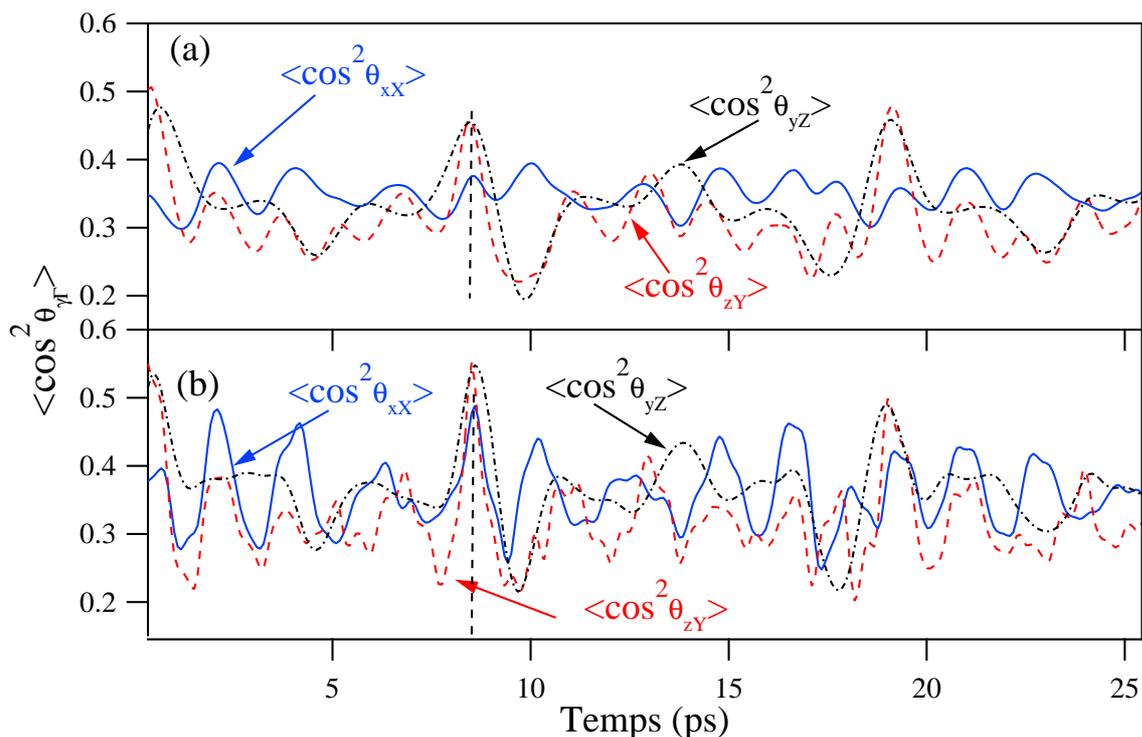


Fig. 2.23: Évolution des cosinus directeurs entre les axes moléculaires (X, Y, Z) et les axes du laboratoire (x, y, z) à 4 K, pour un éclairement de 20 TW/cm^2 et une durée d'impulsion de 100 fs. (a) pour la molécule d'éthylène avec un paramètre d'ellipticité égal à $a^2 = 0.44$. (b) pour la molécule fictive avec un paramètre d'ellipticité égal à $a^2 = 0.33$.

tation classique de la molécule, l'alignement est périodique et transitoire une fois le champ éteint. L'interaction entre un ensemble de molécules linéaires et un champ ultra-court polarisé elliptiquement conduit à une alternance d'alignement de l'axe moléculaire dans deux directions perpendiculaires. Pour un ensemble de molécules toupies asymétriques, il existe un paramètre d'ellipticité permettant d'égaliser simultanément le degré d'alignement de deux axes moléculaires dans deux directions orthogonales. L'interaction aboutit alors à un alignement tridimensionnel de la molécule.

Dans le chapitre suivant, nous étudions les principales techniques expérimentales qui permettent de caractériser l'alignement moléculaire généré par une impulsion laser intense et ultra-brève.

2.10 Résumé

Symétrie moléculaire	Polarisation	Hamiltonien	règles de sélection
Molécules linéaires	linéaire	$-\frac{1}{4}\epsilon_p^2(t)\Delta\alpha(\cos\theta^2 - \frac{1}{3})$	$\Delta J = 0, \pm 2$
	elliptique	$-\frac{1}{4}\epsilon_p^2(t)\Delta\alpha[-a^2\cos^2\theta_{zZ} + (b^2 - a^2)\cos^2\theta_{yZ}]$	$\Delta J = 0, \pm 2$ $\Delta M = 0, \pm 2$
Molécules asymétriques	linéaire	$-\frac{1}{4}\epsilon_p^2(t)\Delta\alpha(\cos\theta^2 - \frac{1}{3})$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta K = 0, \pm 2$
	elliptique	$\frac{1}{4}\epsilon_p(t)^2(\Delta\alpha_{ZX}[a^2\cos^2\theta_{zZ} - (b^2 - a^2)\cos^2\theta_{yZ}] - \Delta\alpha_{XY}[a^2\cos^2\theta_{zY} - (b^2 - a^2)\cos^2\theta_{yY}])$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta M = 0, \pm 2$ $\Delta K = 0, \pm 2$

Tab. 2.1: Tableau résumant les types d'interaction en fonction de la polarisation du champ et de la symétrie de la molécule.

Symétrie moléculaire	polarisation	type d'alignement
Molécules linéaires	linéaire	Alignement 1-D
	elliptique	Alternance d'alignement 1-D dans deux directions orthogonales
Molécules asymétriques	linéaire	Alternance d'alignement 1-D des trois axes moléculaires
	elliptique	Alignement 3-D

Tab. 2.2: Type d'alignement en fonction de la polarisation du champ et de la symétrie de la molécule.

3. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE L'ALIGNEMENT

3.1 Introduction

De nombreuses techniques expérimentales ont été développées afin de mesurer l'alignement moléculaire induit par une impulsion intense. Si les premières expériences utilisaient une seule impulsion laser [33, 53, 85], les expériences actuelles fonctionnent généralement sur un schéma de type pompe-sonde. Une première impulsion dite pompe est focalisée dans le milieu gazeux à étudier et est responsable de l'alignement moléculaire et une deuxième impulsion, décalée temporellement par rapport à la première, vient ensuite sonder le milieu. Les techniques utilisées diffèrent essentiellement sur le processus utilisé pour sonder l'alignement. Nous pouvons distinguer principalement deux catégories :

- les techniques de photodissociation moléculaire [52, 54, 56, 59, 86–88],
- les techniques “tout optique” basées sur la mesure d'un processus optique [69–71].

Dans le premier cas, l'alignement est mesuré *via* une voire deux impulsions qui ionisent puis dissocient les molécules. La distribution angulaire des molécules avant dissociation est obtenue en observant à l'aide d'un spectromètre à imagerie la distribution angulaire des différents fragments ioniques produits. Le milieu et par conséquent l'alignement est détruit pendant la mesure. Contrairement aux méthodes de photodissociation moléculaire, les techniques “tout optique” utilise une deuxième impulsion sonde qui ne perturbe que faiblement l'alignement et qui préserve le système moléculaire. Ces techniques sont dites non intrusives en comparaison avec les méthodes précédentes. Elles sont, pour la plupart, une extension au régime non perturbatif des techniques de spectroscopie de cohérence rotationnelle [89–91]. L'alignement est alors mesuré à travers les modifications subies par l'impulsion sonde lorsqu'elle se propage dans le milieu aligné. L'indice du milieu est en effet modifié lorsque les molécules sont alignées dans une direction privilégiée. Selon le type d'expérience réalisée, l'impulsion sonde peut alors être

dépolarisée [69], défocalisée [70] ou bien alors diffractée [71].

Ce chapitre a pour but de présenter ces deux grandes catégories d'expériences. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement des techniques de photodissociation moléculaire sera sommairement examiné. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des techniques "tout optique" développées au laboratoire. Le principe de fonctionnement de trois méthodes est présenté ainsi que les études d'alignement effectuées durant cette thèse pour la molécule linéaire CO₂.

3.2 Les techniques par ionisation-fragmentation moléculaire

3.2.1 Principe de la méthode

Les techniques de photodissociation moléculaire tirent profit de la propriété suivante : lors de la dissociation d'une molécule, si le processus est plus rapide que le temps de rotation de la molécule ("recoil approximation"), alors les différents fragments produits sont éjectés suivant l'axe de la liaison où la dissociation a lieu. La mesure expérimentale de la distribution angulaire des fragments renseigne donc sur l'orientation des molécules au moment de leur dissociation. Deux interprétations permettent d'expliquer cette localisation angulaire. La première considère que la photodissociation moléculaire a une probabilité plus importante de s'effectuer si l'axe internucléaire est parallèle à la direction d'oscillation du champ électrique. Une sélection des molécules est donc réalisée par le processus de dissociation puisque le laser interagit préférentiellement avec certaines molécules. C'est l'alignement géométrique. Dans la seconde interprétation, le champ interagit avec toutes les molécules quelle que soit l'orientation de celles-ci vis-à-vis de la polarisation du champ électrique. L'alignement des fragments résulte alors de l'alignement des molécules avant dissociation. C'est l'alignement dynamique. En réalité, ces deux types d'alignement coexistent dans la mesure. Il existe néanmoins différentes méthodes qui permettent de s'affranchir de l'alignement géométrique.

Ces techniques présentent de nombreuses *variantes*, principalement dans la façon d'ioniser et de dissocier les molécules dont on veut obtenir la distribution angulaire. Les dispositifs les plus courants utilisent une à trois impulsions pour aligner, ioniser et dissocier les molécules et emploient un spectromètre de masse ou à imagerie pour détecter les fragments (*cf.* Figure 3.1). Le principe de détection ainsi que les différents processus utilisés pour dissocier les molécules

sont détaillés dans les prochains paragraphes.

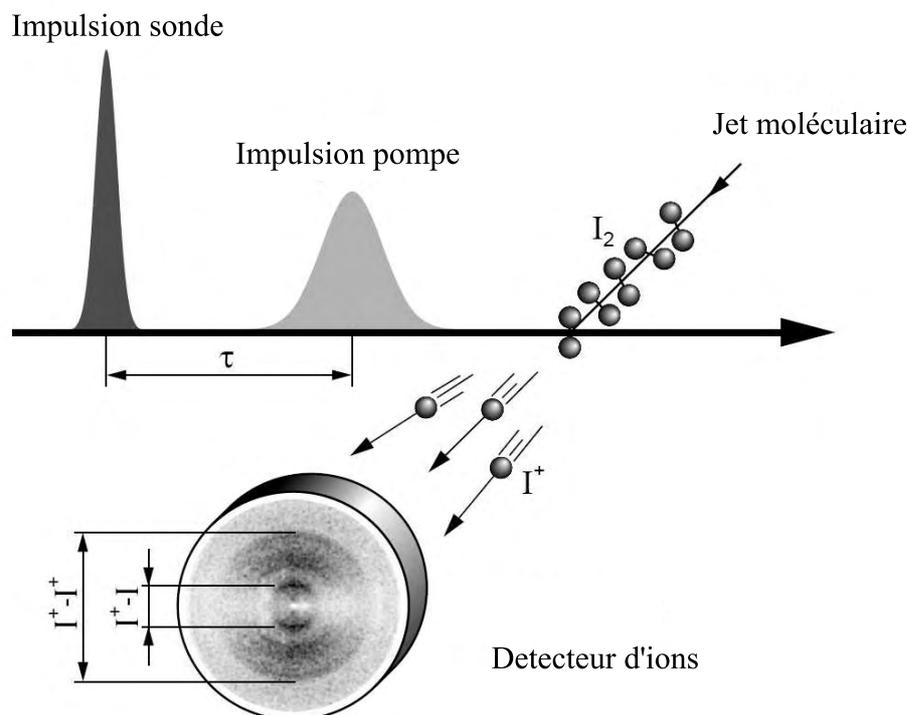


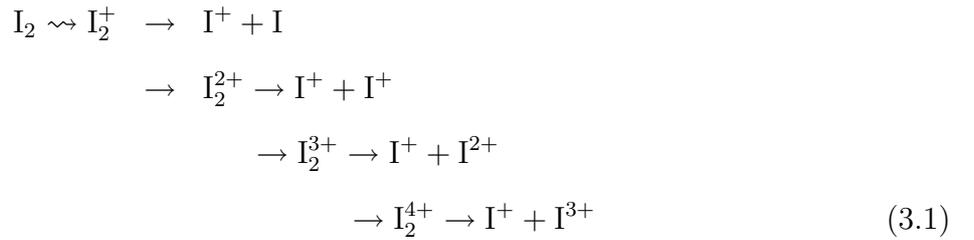
Fig. 3.1: Schéma de principe des techniques d'imagerie. Une première impulsion est utilisée pour aligner les molécules d'un jet supersonique et une deuxième impulsion décalée d'un délai τ est ensuite utilisée pour ioniser et dissocier les molécules alignées. Les fragments produits sont accélérés dans un spectromètre de masse puis arrivent sur un détecteur d'ions.

3.2.2 Détection

La détection des fragments ioniques s'effectue à l'aide d'un spectromètre de masse. Un champ électrique est utilisé pour extraire et accélérer les fragments ioniques de la zone d'interaction. Les ions atteignent ensuite un détecteur d'ions. Le signal recueilli sur le détecteur peut ensuite être analysé sur un oscilloscope ou par un système d'acquisition de données. Dans les dispositifs actuels, le détecteur d'ions est couplé à un écran phosphorescent. A l'endroit où l'ion frappe le détecteur, un rayonnement lumineux est produit par l'écran phosphorescent qui est collecté par une caméra CCD. L'image observée sur la caméra est interprétée comme la projection 2-D dans le plan du détecteur de la distribution angulaire des fragments [55,92]. Elle contient *a priori* des informations sur la distribution angulaire des molécules uniquement dans le plan du détecteur. Dans ce cas, l'observable utilisée pour quantifier l'alignement est la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$,

où θ_{2D} est l'angle par rapport à l'axe vertical du détecteur. Cependant, si l'image obtenue possède une symétrie cylindrique par rapport à un axe contenu dans le plan du détecteur, il existe alors une transformation permettant d'obtenir la distribution 3-D des molécules avant dissociation. Initialement, cette transformation était effectuée à l'aide des intégrales d'inversion d'Abel [93]. Deux autres méthodes sont maintenant utilisées, la procédure itérative proposée par Vrakking [94] et la méthode Basex du groupe de Reisler [95]. La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est alors déduite de la distribution angulaire déterminée après inversion, où θ est l'angle entre l'axe de la molécule où a eu lieu la dissociation et l'axe de polarisation du champ.

A titre d'exemple, la figure 3.2 (a) montre l'image expérimentale obtenue par Rosca-Pruna et *coll.* [55] des fragments ioniques I^+ résultant de la photodissociation de la molécule I_2 par une impulsion de durée 80 fs et par une impulsion de durée 2.9 ps. L'image observée avec l'impulsion de 80 fs est constituée d'anneaux concentriques qui résultent des différentes voies d'ionisation amenant à la dissociation. Nous distinguons les voies suivantes pour I_2 :



Les anneaux observés sont relativement bien séparés spatialement. Ils apparaissent comme des cercles 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 importante que les autres. Pour cette durée d'impulsion, la molécule I_2 n'a pas le temps de s'aligner pendant l'impulsion et l'alignement géométrique est responsable de la légère asymétrie de la distribution angulaire observée. Lorsque la durée de l'impulsion vaut 2.9 ps, l'image observée n'est plus formée de cercle. Le signal d'ions produit est en effet fortement localisé autour de la direction de polarisation du champ laser. Pour cette durée d'impulsion, l'axe de la molécule s'aligne pendant le front montant de l'impulsion puis la molécule est ionisée et dissociée. La localisation angulaire des fragments résulte de l'alignement dynamique de la molécule avant ionisation. La figure 3.2 (b) montre la densité de probabilité $P(\cos \theta)$ de la molécule après inversion de l'image en utilisant la procédure itérative de Vrakking pour les différentes voies d'ionisation de la molécule. Cette figure confirme que l'axe moléculaire est fortement alignée

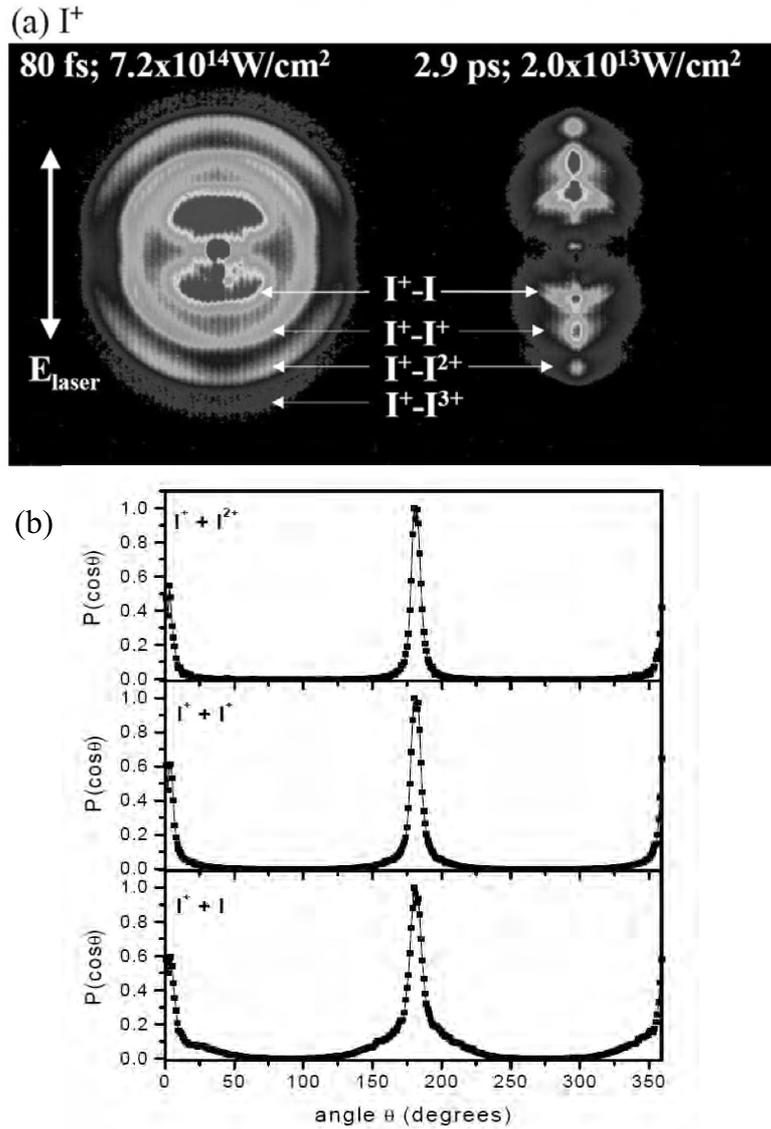


Fig. 3.2: (a) Image expérimentale résultant d'une mesure par un spectromètre à imagerie de la distribution de vitesse des fragments atomiques I^+ obtenus après dissociation de la molécule I_2 par une impulsion de 80 fs et une impulsion de 2.9 ps. (b) Reconstruction de la distribution de probabilité $P(\cos \theta)$ en utilisant la procédure d'inversion. D'après Rosca-Pruna et coll. [55].

autour de $\theta = 0 [\pi]$, soit selon la direction de polarisation du champ.

A partir de l'observation de la distribution angulaire des fragments, cette méthode permet donc de reconstruire la distribution angulaire de la molécule. Cette technique a été utilisée pour mesurer l'alignement de nombreuses molécules linéaires telles que I_2 , O_2 , CO_2 , CS_2 ... [52,56,96] ainsi qu'avec des molécules asymétriques comme l'iodobenzène [73,75,76,97].

3.2.3 Dissociation moléculaire

Pour dissocier les molécules et obtenir les fragments atomiques ionisés nécessaires à la détection, il existe différents procédés. Le premier qui a été testé expérimentalement consistait à utiliser une seule impulsion laser [55]. Si l'impulsion est suffisamment intense, les molécules vont d'abord s'aligner dans la direction de polarisation du champ puis l'interaction conduit à l'ionisation de la molécule. L'ionisation donne alors naissance à des ions moléculaires multiplement chargés et instables qui, pour une distance internucléaire critique, finissent par se dissocier par explosion coulombienne. L'utilisation d'une seule impulsion pour aligner, ioniser et dissocier les molécules ne permet pas de lever l'ambiguïté sur l'origine de la localisation de la distribution angulaire des fragments ioniques. Elle peut aussi bien être due à l'alignement géométrique qu'à l'alignement dynamique. D'autres méthodes utilisant au minimum deux impulsions ont alors été envisagées. La première impulsion sert alors uniquement à aligner les molécules sans les ioniser et les autres impulsions sont utilisées pour ioniser et dissocier les molécules. Cette dissociation est réalisée *via* deux mécanismes différents :

- soit par explosion coulombienne [57, 58, 98],
- soit à travers une transition résonnante vers un état dissociatif [52, 64].

Dans le premier cas, l'utilisation d'une impulsion sonde polarisée circulairement [62] permet de s'affranchir de l'alignement géométrique puisqu'aucune direction d'ionisation n'est privilégiée. Dans le deuxième cas, les fragments produits par l'impulsion de dissociation ne sont pas ionisés. Pour extraire les fragments de la zone d'interaction, une troisième impulsion est donc nécessaire afin d'ioniser les différents fragments. Les impulsions de dissociation et d'ionisation sont, dans la plupart des cas, polarisées linéairement selon l'axe du détecteur et perpendiculaires à la polarisation de l'impulsion pompe afin de minimiser la contribution de l'alignement géométrique dans le signal [54].

3.2.4 Avantages et inconvénients des méthodes de photodissociation

Ces techniques permettent d'observer la distribution angulaire de la molécule. Elles donnent donc une valeur quantitative de l'alignement. Elles présentent néanmoins quelques inconvénients. Premièrement, l'alignement est sondé après ionisation et dissociation du système moléculaire. Le milieu est détruit pendant la mesure ce qui ne permet pas de réaliser une expérience avec des molécules alignées tout en contrôlant le degré d'alignement. Deuxièmement, l'appareil de

détection utilisé nécessite de travailler à des pressions de gaz très faibles pour ne pas saturer ou endommager le détecteur. Les expériences sont donc réalisées en faisceau moléculaire où les densités de gaz sont extrêmement faibles. Ces faibles densités de gaz sont peu propices aux applications telles que la modulation de phase ou la compression d'impulsion sous molécules alignées [21]. Pour remédier à ces différents problèmes, d'autres méthodes de caractérisation de l'alignement moléculaire ont été testées avec succès au laboratoire. Elles sont détaillées dans les prochains paragraphes.

3.3 Les techniques "tout optique" non intrusives

Les techniques "tout optique" fonctionnent aussi sur un schéma de type pompe-sonde et reposent sur la variation de l'indice de réfraction du milieu lorsque les molécules sont alignées. L'indice dépend en effet de la polarisabilité des molécules. Lors d'un alignement moléculaire, l'indice est donc modifié ce qui perturbe la propagation de l'impulsion sonde. Trois méthodes seront présentées dans les paragraphes suivants. Les deux premières techniques qui seront développées tirent profit soit de la biréfringence induite dans le milieu par le réarrangement des molécules soit du gradient d'indice créé suite à la variation du degré d'alignement vis-à-vis du profil spatial du champ. Elles ont été initialement mises au point pendant la thèse de Vincent Renard [79]. Nous présenterons des exemples d'application de ces deux méthodes à la prise en compte de l'effet de volume (explicité plus loin) et à la détermination de la probabilité d'ionisation par calibration sur l'alignement moléculaire. La dernière technique qui sera présentée a été développée pendant cette thèse et exploite un réseau de molécules alignées induit à l'intersection de deux faisceaux. Cette méthode a été utilisée pour induire et mesurer l'alignement de la molécule CO_2 .

3.3.1 Méthode de polarisation

Principe

Cette première technique fonctionne sur un schéma de type effet Kerr optique. Sous l'action d'une impulsion intense et ultra-brève, les molécules présentes dans la zone d'interaction s'alignent périodiquement dans le temps [69]. Macroscopiquement, il apparaît alors une différence d'indice $\Delta n(t) = n_z(t) - n_i(t)$, $i = x, y$, entre l'axe z selon lequel sont localisées

angulairement les molécules (si le champ pompe est polarisé linéairement selon cet axe) et les axes perpendiculaires à cette direction. Par conséquent, le milieu devient biréfringent. Cette biréfringence se mesure expérimentalement à l'aide d'une deuxième impulsion décalée temporellement. En envoyant une deuxième impulsion polarisée à 45° de la première, celle-ci est en effet dépolarisée à chaque alignement moléculaire en se propageant dans le milieu. Cette dépolarisation peut se mesurer aisément à l'aide d'un analyseur orienté à 90° par rapport à la polarisation initiale de l'impulsion sonde (*cf.* figure 3.3). L'analyse de cette dépolarisation va permettre de reconstituer le paquet d'ondes rotationnel induit par le champ pompe et ainsi de déduire le degré d'alignement produit à chaque instant.

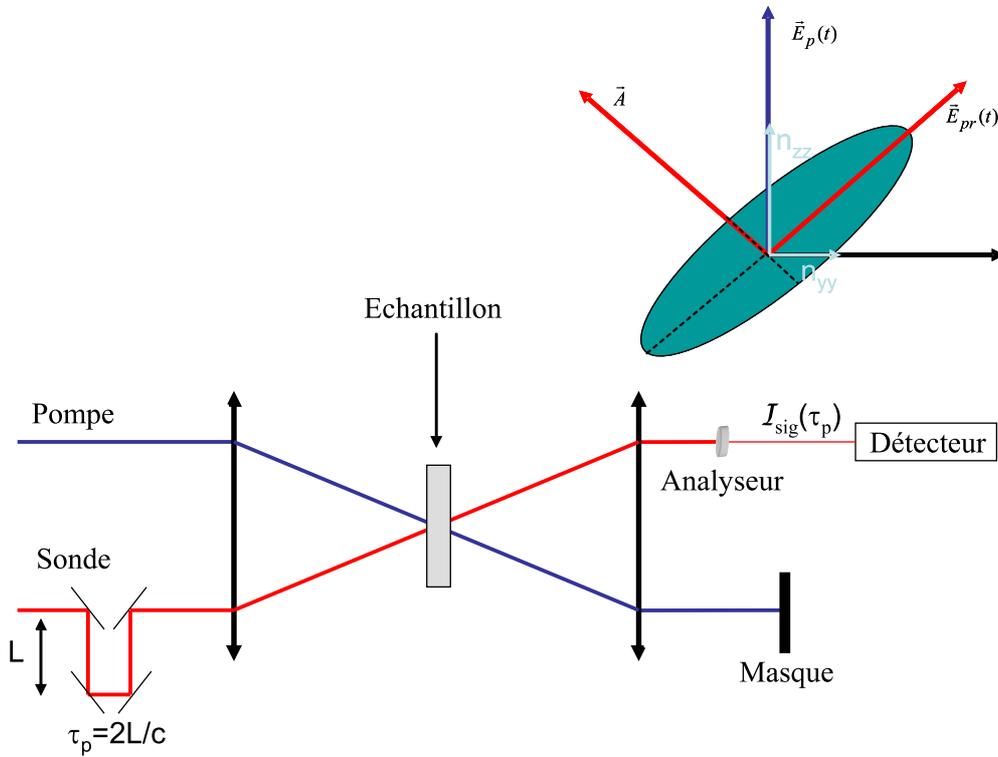


Fig. 3.3: Schéma expérimental de la technique de polarisation. Au-dessus : Polarisation des différents champs intervenant dans le processus. \vec{E}_p : champ pompe ; \vec{E}_{pr} : champ sonde ; \vec{A} : analyseur ; \mathcal{I}_{sig} : signal mesuré ; τ_d : délai pompe-sonde ; n_{ii} , $i = z, y$: indice selon les axes z et y .

Expression de la biréfringence

Une expression simple de la biréfringence induite par une impulsion polarisée linéairement peut être déterminée si les molécules sondées sont linéaires. Par définition, la modification de

l'indice due à un effet Kerr optique, et plus particulièrement à l'orientation des moments induits (contribution de Langevin) s'écrit [82]

$$n_{ij}^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} \alpha_{ij} \quad (3.2)$$

où ρ est la densité du milieu, ϵ_0 est la permittivité du vide et α_{ij} représente le tenseur de polarisabilité moléculaire exprimé dans le repère du laboratoire. Il est à noter que l'effet Kerr peut être induit soit par une déformation du nuage électronique de la molécule (effet instantané) soit par l'orientation des moments induits (alignement). En utilisant la relation (A.10), qui permet le passage du tenseur de polarisabilité du repère du laboratoire au repère moléculaire, les indices dans les directions z et y se mettent sous la forme

$$n_{zz}^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} [\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3})], \quad (3.3)$$

$$n_{yy}^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} [\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \sin^2 \theta \sin^2 \phi \rangle - \frac{1}{3})] \quad (3.4)$$

où $\bar{\alpha}$ et $\Delta\alpha$ ont été définis dans le chapitre 2 comme étant respectivement la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha} = Tr[\vec{\alpha}]/3$ et la différence de polarisabilité $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. θ représente toujours l'angle entre l'axe internucléaire de la molécule et la direction de polarisation du champ associé à l'impulsion et ϕ est l'angle de précession de la molécule autour de l'axe de polarisation du champ z . La distribution angulaire sur l'angle ϕ reste isotrope dans le cas de l'interaction avec un champ polarisé linéairement (*cf.* chapitre 2), $\langle \sin^2 \phi \rangle$ moyenne donc à 1/2 dans l'expression (3.4). La biréfringence $\Delta n(t)$ se déduit aisément des expressions (3.3) et (3.4) et il vient [68] :

$$\begin{aligned} n_{zz}^2 - n_{yy}^2 &= (n_{zz} - n_{yy})(n_{zz} + n_{yy}) \simeq 2n_0 \Delta n(t) \simeq \frac{3\rho}{2\epsilon_0} \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}), \\ \iff \Delta n(t) &\simeq \frac{3\rho}{4\epsilon_0 n_0} \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

où n_0 représente l'indice linéaire du milieu. Dans cette dernière expression, la biréfringence est directement reliée à l'alignement moléculaire par le terme $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Elle est de plus proportionnelle à la densité ρ du milieu.

Remarque : en régime perturbatif, c'est-à-dire pour des champs faibles, nous pouvons utiliser l'expression (2.49) déterminée dans le chapitre 2 pour la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$. La biréfringence a alors pour expression :

$$\Delta n(t) \propto \frac{3\rho}{4\epsilon_0 n_0} \sum_{J_0} (\rho_{J_0} - \rho_{J_0+2}) \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \beta_{J,M_0} |C_{J+2}^{J_0,M_0} C_J^{J_0,M_0}| \sin(\omega_{J_0+2,J_0} \tau_d). \quad (3.6)$$

La transformée de Fourier de l'expression (3.6) donne alors le spectre rotationnel de la molécule. Dans cette configuration, cette technique est alors appelée RIPS (Raman Induced Polarization Spectroscopy) [99] et permet l'étude du spectre rotationnel de la molécule sondée.

3.3.2 Signal mesuré

Le signal de dépolarisation mesuré après un analyseur est rattaché à la biréfringence par l'expression [79] :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}_{pr}(t - \tau_d) \Delta n(t)^2 dt \quad (3.7)$$

où $\mathcal{I}_{sig}(\tau_d)$ représente l'intensité du signal détecté, \mathcal{I}_{pr} , l'intensité de l'impulsion sonde et τ_d est le délai pompe-sonde. L'intégrale sur le temps rend compte de la réponse du détecteur (généralement un photomultiplicateur) qui est bien plus longue que la période optique des impulsions utilisées. Le signal (3.7) est non nul si et seulement si $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est différent de $1/3$. Il reflète donc bien l'alignement de l'axe moléculaire. Dans cette expression, nous ne pouvons pas dissocier les pics d'alignement des pics de délocalisation planaire puisque le signal est proportionnel au carré de la biréfringence. Nous ne pouvons donc pas accéder au signe de la valeur ($\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}$). Cette détection est appelée *Homodyne* [99]. Il est néanmoins possible de remédier à ce problème en utilisant une détection dite *Hétérodyne* [61, 99]. Cette détection consiste à rajouter au champ signal un oscillateur local $\mathcal{E}_{lo}(t)$ proportionnel et en quadrature de phase avec le champ sonde. Cet ajout est effectué à l'aide d'une lame de phase placée sur le trajet optique de l'impulsion sonde entre la sortie de la cuve contenant le gaz de molécules et l'analyseur. Le signal détecté a alors pour expression

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}_{pr}(t - \tau_d) \Delta n(t) + \mathcal{E}_{lo}(t - \tau_d)|^2 dt. \quad (3.8)$$

Si l'oscillateur local est très supérieur au champ dépolarisé, alors en première approximation, l'expression (3.8) se réduit à

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_{pr}(t - \tau_d) \Delta n(t) \mathcal{E}_{lo}(t - \tau_d) dt + cst. \quad (3.9)$$

Il existe une méthode qui permet d'obtenir un signal hétérodyne pur. Elle consiste à soustraire des signaux ayant des oscillateurs locaux de même amplitude et des signes opposés. Cela permet de s'affranchir de la constante dans l'expression (3.9).

Remarque : le signal peut s'exprimer à partir de la valeur moyenne quantique du moment dipolaire induit par l'impulsion sonde lorsqu'elle interagit avec la polarisabilité moléculaire [69] :

$$\langle \vec{\mu}_{ind} \rangle(t - \tau_p) = \frac{1}{2} \langle \vec{\alpha}_L \cdot \vec{\epsilon}_{pr}(t - \tau_p) \rangle. \quad (3.10)$$

Ce moment dipolaire oscillant réémet un champ qui, projeté sur l'axe de l'analyseur, peut être interprété comme le champ signal mesuré. En développant cette expression, nous montrons en effet :

$$\mathcal{E}_{sig}(t - \tau_p) = \langle \vec{\mu}_{ind} \rangle \cdot \vec{A} = \frac{3}{2} \Delta\alpha (\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}) \mathcal{E}_{pr}(t - \tau_p) \quad (3.11)$$

où \vec{A} représente l'axe de l'analyseur. En passant au carré cette dernière expression et en intégrant temporellement, nous retrouvons l'expression de l'intensité du signal (3.7).

Exemple dans la molécule CO₂

Cette technique a été utilisée pour mesurer l'alignement de l'axe moléculaire de la molécule CO₂ résultant de l'interaction avec une impulsion ultra-brève. Le dispositif expérimental monté pour l'expérience est représenté sur la figure 3.4. Le laser utilisé est un laser Ti :Sa cadencé à 20 Hz, délivrant des impulsions de 100 femtosecondes, de longueur d'onde 800 nm et de largeur spectrale 10 nm. Le faisceau en sortie du dispositif laser est ensuite séparé en deux à l'aide d'une séparatrice. La partie la plus intense est utilisée comme impulsion pompe tandis que l'autre partie va servir de sonde. Leurs énergies sont ajustées par un système composé d'un polariseur et d'une lame $\lambda/2$. Le faisceau sonde est polarisé à 45° du faisceau pompe et le délai entre les deux impulsions est contrôlé à l'aide d'une ligne à retard. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés dans une cuve contenant un gaz de CO₂ par une lentille de 300 mm puis le faisceau pompe est bloqué par un masque. La dépolarisation de la sonde est ensuite analysée avec un polariseur orienté à 90° par rapport à sa polarisation initiale. Le signal en sortie d'analyseur est collecté par un photomultiplicateur relié à un intégrateur à porte et à un système d'acquisition de données qui permet aussi de contrôler le délai entre les deux impulsions. Afin de déterminer les éclaircissements expérimentaux, il est nécessaire de mesurer la taille des faisceaux au point de focalisation. La pompe et la sonde font respectivement $w_p=40 \mu\text{m}$ et $w_{pr}=60 \mu\text{m}$. L'éclaircissement moyen est ensuite calculé à partir de l'expression :

$$I_{moy} = \frac{E}{\pi w_p^2 \tau_p} \quad (3.12)$$

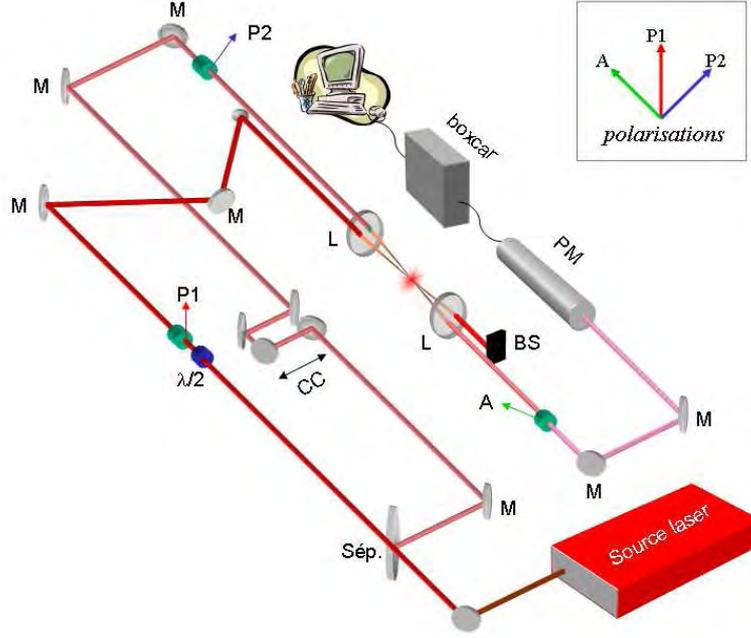


Fig. 3.4: Dispositif expérimental : Sép. : Séparatrice ; M : Miroir ; L : Lentille ; A : Analyseur ; P1, P2 : polariseur ; PM : Photomultiplicateur ; BS : Masque ; CC : Coin de cube.

où τ_p est la largeur temporelle totale à mi-hauteur en intensité de l'impulsion et E représente l'énergie de l'impulsion déterminée à partir d'un puissance-mètre et de l'expression :

$$E = \frac{\text{Puissance moyenne}}{\text{cadence laser}}. \quad (3.13)$$

La figure 3.5 présente le signal relevé à température ambiante dans une cuve statique contenant un gaz de molécules CO_2 maintenu à une pression de 150 mbar. L'éclairement moyen de l'impulsion pompe utilisée pour l'expérience est de 74 TW/cm^2 . Le signal comporte des pics régulièrement espacés qui traduisent le réalignement périodique et transitoire des molécules dans la direction de polarisation du champ. La pseudo-période à laquelle apparaît des transitoires d'alignement vaut $T = 10.6 \text{ ps}$. La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est tracée figure 3.5 (a). A chaque récurrence correspond soit un alignement de l'axe moléculaire ($\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$) dans la direction de polarisation du champ pompe, soit une délocalisation planaire de l'axe de la molécule ($\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$) dans le plan perpendiculaire à la direction d'oscillation du champ électrique.

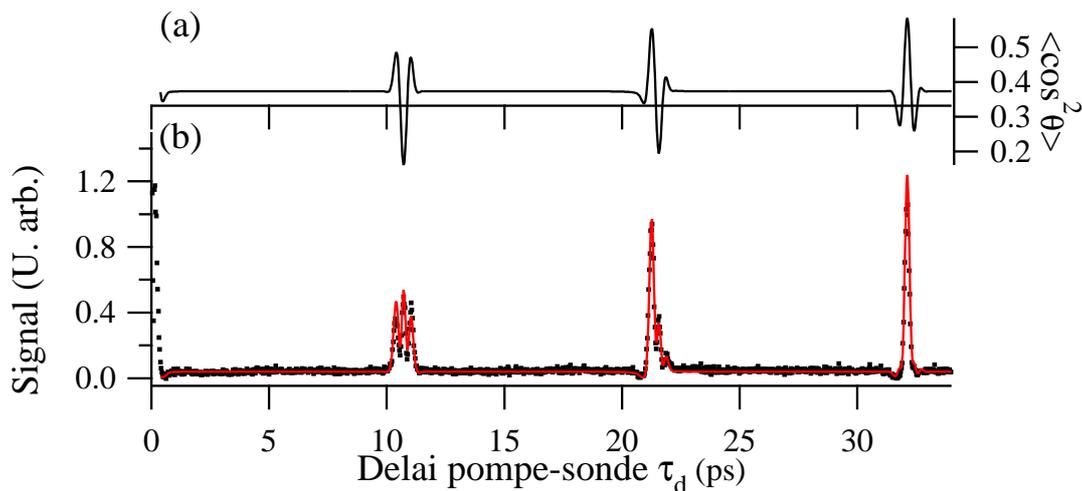


Fig. 3.5: Signal expérimental (points) relevé par la technique de polarisation dans la molécule CO_2 pour un éclairement moyen de 74 TW/cm^2 et à température ambiante. Signal théorique (3.7) (Trait plein) calculé à 60 TW/cm^2 . Au-dessus : Valeur moyenne théorique $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondante.

Obtention de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$

Contrairement aux méthodes de photodissociation moléculaire pour lesquelles le signal mesuré reflète la distribution angulaire de la molécule, le signal recueilli expérimentalement par notre technique n'est pas une mesure directe de l'alignement moléculaire. Afin d'extraire le degré d'alignement et d'accéder à la quantité $\langle \cos^2 \theta \rangle$, il est nécessaire d'ajuster le signal théorique sur le signal expérimental. L'ajustement est réalisé sur la forme du signal qui est caractéristique de l'éclairement utilisé et de la température rotationnelle du gaz. Une augmentation de l'éclairement ou un changement de température a en effet pour conséquence une augmentation de la ligne de base du signal et une modification de la forme des récurrences observées. Ces changements sont attribués principalement à l'alignement permanent qui augmente avec l'éclairement et qui est responsable d'une déformation du signal. Cet alignement permanent a pour effet d'augmenter les pics d'alignement et de diminuer les pics de délocalisation planaire induisant une dissymétrie dans le signal mesuré (Δa sur le premier transitoire, figure 3.6). Une augmentation de l'éclairement a aussi pour conséquence une diminution de la largeur des transitoires (Δt sur la figure 3.6). Le couplage vers des niveaux d'énergie avec J élevé augmente avec l'éclairement, il y a donc plus d'états peuplés et le paquet d'ondes rotationnel

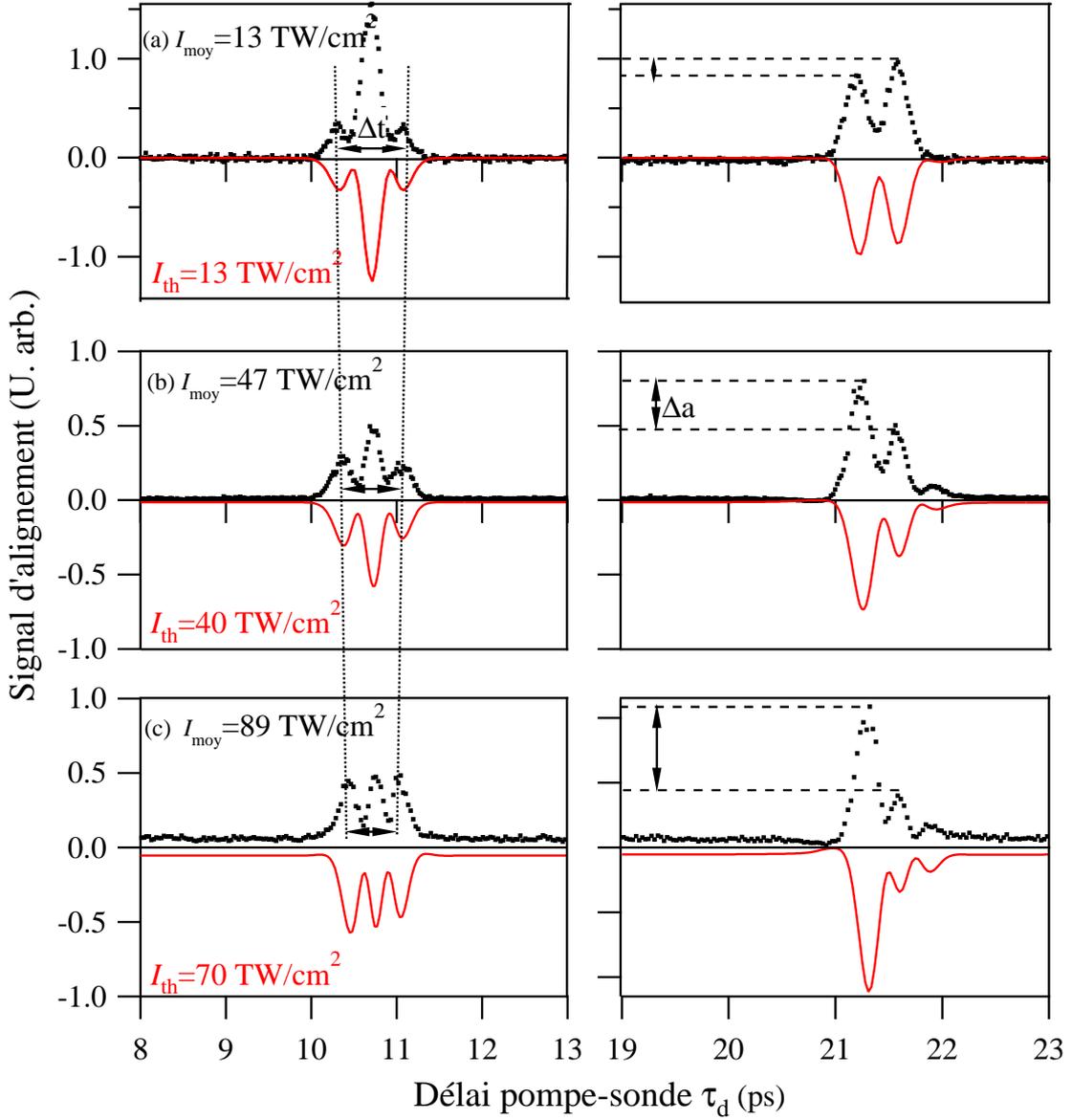


Fig. 3.6: Évolution du signal de biréfringence (points) pour la molécule CO_2 en fonction du délai pompe-sonde pour différents éclaircissements moyens I_{moy} . La température est constante et égale à 293 K et la durée d'impulsion vaut 100 fs. (a) $I_{moy} = 13 \text{ TW/cm}^2$, (b) $I_{moy} = 47 \text{ TW/cm}^2$, (c) $I_{moy} = 89 \text{ TW/cm}^2$. Les traces théoriques obtenues après ajustement sont représentées inversées.

fait intervenir un plus grand nombre de transitions ce qui conduit à des transitoires plus fins temporellement (*cf.* chapitre 2).

La figure 3.6 montre le signal de biréfringence pour la molécule CO_2 pour trois éclaircissements différents. Les signaux théoriques déterminés après ajustement sont représentés en inversé. Pour

réaliser la procédure d'ajustement, seulement deux paramètres ont été nécessaires : l'éclairement et un facteur d'échelle, la température étant fixée à la température de la salle, soit 293 K. Le facteur d'échelle ajusté permet de rendre comparable les amplitudes des signaux théoriques et expérimentaux. L'ajustement étant réalisé uniquement sur la forme des transitoires, ce paramètre est totalement libre. L'éclairement ajusté peut, quant à lui, varier autour de l'éclairement moyen expérimental. La forme du signal théorique déterminée après ajustement est en très bon accord avec le signal expérimental sur la figure 3.6.

Application : prise en compte de l'effet de volume

Les éclairements figure 3.6 déterminés par la procédure d'ajustement sont proches des éclairements moyens expérimentaux et diffèrent donc d'un facteur proche de 2 avec les éclairements crêtes définis par :

$$I_{cr} = 1.88 \times I_{moy} \quad (3.14)$$

pour des champs de profil gaussien. Cette différence est attribuée à l'effet dit de volume. Dans l'expression (3.7), le profil spatial des champs pompe et sonde a en effet été négligé. En toute rigueur, nous devons considérer que les champs possèdent une enveloppe spatio-temporelle de la forme :

$$\mathcal{E}_p(r, z, t) = \mathcal{E}_p \frac{w_p}{w(z)} \exp \left[-2 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(\frac{r}{w(z)} \right)^2 \right] \cos(\omega t) \quad (3.15)$$

où w_p est le rayon du faisceau (défini à $z = 0$), \mathcal{E}_p est l'amplitude crête, $r = \sqrt{(x^2 + y^2)}$ est la coordonnée transverse, ω est la pulsation et τ_p est la durée d'impulsion définie précédemment. Comme la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ dépend de l'éclairement du champ pompe, la biréfringence induite est différente selon la position dans la zone d'interaction :

$$\Delta n(r, z, t) \propto \rho \Delta \alpha \left(\langle \cos^2 \theta \rangle_{(r,z,t)} - \frac{1}{3} \right). \quad (3.16)$$

Cette biréfringence change localement l'état de polarisation du champ sonde et le champ signal résultant s'écrit alors comme :

$$\mathcal{E}_s(r, z, t - \tau_d) \propto \mathcal{E}_{pr}(r, z, t - \tau_d) \Delta n(r, z, t). \quad (3.17)$$

Le champ électrique total est donc obtenu en sommant les champs locaux $\mathcal{E}_s(r, z, t)$ sur tout le volume d'interaction :

$$\mathcal{E}_s(t - \tau_d) \propto \int_r \int_z 2\pi r \mathcal{E}_s(r, z, t - \tau_d) dr dz \quad (3.18)$$

et, finalement, le signal délivré par le détecteur est [100]

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_s^2(t - \tau_d) dt. \quad (3.19)$$

Cette dernière expression a été utilisée pour simuler le signal de polarisation mesuré pour un éclairement crête $I_{cr} = 127 \text{ TW/cm}^2$ toujours dans la molécule de CO_2 (*cf.* figure 3.7). L'éclairement crête théorique déterminé par ajustement sur le signal expérimental est de 120 TW/cm^2 . Le calcul du signal prenant maintenant en compte le profil spatial des champs, la valeur déterminée est plus proche de l'éclairement crête expérimental comparé aux traces représentées sur la figure 3.6.

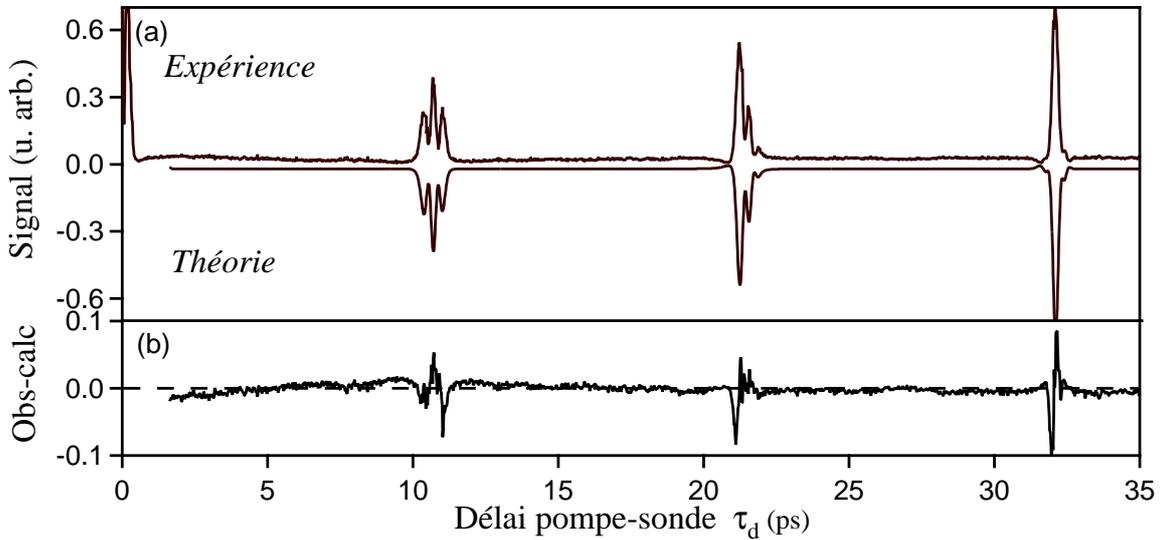


Fig. 3.7: (a) Signal expérimental pour la molécule de CO_2 en interaction avec une impulsion d'éclairement crête égal à 127 TW/cm^2 en fonction du délai pompe-sonde τ_d . En inversé : Signal théorique (3.19) calculé pour un éclairement crête égal à 120 TW/cm^2 . (b) Expérience-théorie.

La simulation complète du signal de biréfringence, en tenant compte de l'effet de volume, demande un temps de calcul relativement long puisqu'il faut calculer la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ à chaque position dans le volume d'interaction. Pour minimiser le temps de calcul, les simulations sont donc généralement réalisées en utilisant un seul éclairement effectif, proche de l'éclairement moyen expérimental. Cela revient à approximer le profil gaussien par un profil constant d'éclairement deux fois plus faible.

Saturation

Nous avons tracé sur la figure 3.8 les éclairements crêtes théoriques ajustés en fonction des éclairements crêtes expérimentaux. L'ajustement a été réalisé en tenant compte dans la simulation des profils gaussiens des champs. Expérimentalement, seul le troisième transitoire d'alignement a été relevé afin de s'assurer que les conditions expérimentales restent constantes pendant toute l'acquisition. Jusqu'à 200 TW/cm^2 , les éclairements ajustés varient linéairement avec les éclairements crêtes expérimentaux. La pente de la droite se situe aux alentours de 0.8. Malgré la prise en compte dans le calcul de la dépendance spatiale du degré d'alignement, nous observons encore une différence de 20 % entre les éclairements théoriques et les éclairements expérimentaux. Cette différence provient en partie de l'ajustement qui est réalisé sur un seul transitoire d'alignement. Dans l'expérience réalisée, les deux faisceaux se croisent de plus avec un angle estimé à 2° dans la cuve contenant le gaz de molécule. Cependant, le calcul effectué précédemment suppose que les deux champs, pompe et sonde, sont collinéaires. Cette différence avec l'expérience peut aussi être à l'origine de la disparité sur les éclairements observée. Au-delà de 200 TW/cm^2 , nous observons une diminution du rapport I_{th}/I_{cr} . Le comportement observé peut *a priori* être attribué aux effets combinés de l'ionisation et de la saturation du processus d'alignement avec l'éclairement. Ces deux phénomènes arrivent approximativement au même

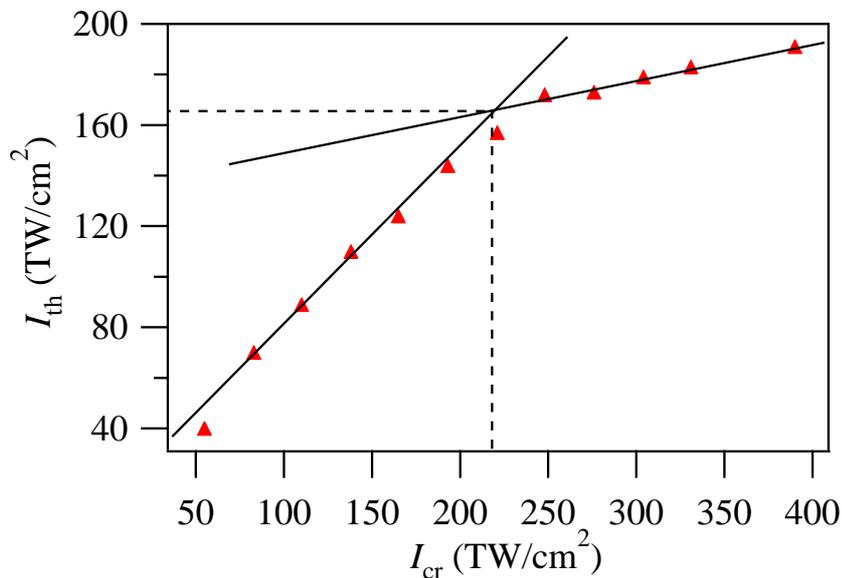


Fig. 3.8: Éclairissement crête théorique ajusté en fonction de l'éclairissement crête expérimental.

éclairage laser vers 200 TW/cm² [101]. Cependant, puisque le profil gaussien des champs est pris en compte dans la simulation, il en est de même pour la saturation de l'alignement et la diminution du rapport d'éclairage observée ici ne peut venir que de l'ionisation moléculaire. Au fur et à mesure que l'éclairage augmente, il y a donc de moins en moins de molécules neutres qui contribuent au signal d'alignement ce qui conduit à la saturation du signal. La densité d'électrons libres qui est créée par ionisation peut de plus entraîner une auto défocalisation du faisceau pompe ce qui conduit à un éclairage plus petit que celui qui a été estimé. Il est à noter que les ions moléculaires ne participent pas *a priori* au signal d'alignement. Dans les différentes expériences réalisées au laboratoire, nous n'avons en effet jamais observé de signal d'alignement pouvant provenir des ions moléculaires.

Avantages et inconvénients

La technique de polarisation est une technique simple à mettre en place et qui permet d'obtenir après ajustement du signal expérimental, une valeur de la quantité $\langle \cos^2 \theta \rangle$ caractéristique de l'alignement moléculaire. La technique présente néanmoins quelques inconvénients. Elle est extrêmement sensible à la biréfringence induite dans les optiques (miroirs, hublots de la cuve contenant le gaz, etc). Un fond provenant de la dépolarisation du faisceau sonde dans les optiques vient généralement s'ajouter au signal d'alignement. Ce fond agit comme un oscillateur local et déforme le signal. L'ajustement théorique étant réalisé sur la forme du signal, la moindre biréfringence additionnelle peut fausser les mesures. Il est donc nécessaire de la minimiser. La technique présente l'avantage de fonctionner dans des milieux relativement denses, pour des pressions de gaz importantes contrairement aux techniques de photodissociation moléculaire. En contrepartie, le signal détecté est proportionnel à la densité du gaz sondé. Pour de faibles densités, le signal mesuré est donc généralement très faible et bruité par la biréfringence résiduelle ce qui peut constituer une certaine limite à la technique.

3.3.3 *Défocalisation croisée*

Principe

La mesure d'alignement par défocalisation croisée (ou “cross defocusing” en anglais) repose sur le gradient d'indice créé par l'impulsion pompe lorsqu'elle interagit avec un ensemble de molécules. Le faisceau pompe possède en effet un profil spatial gaussien. Le degré d'alignement

est donc supérieur au centre du faisceau que sur la périphérie. Etant donné que l'indice du milieu dépend de l'alignement des molécules, la distribution radiale d'indice est équivalente à une lentille non linéaire ou lentille Kerr. L'impulsion sonde qui se propage dans le gaz est alors défocalisée [70]. La mesure de la défocalisation par une technique du type coronographique (*cf.* figure 3.9) permet de remonter à l'alignement moléculaire au centre du faisceau. En utilisant un coronographe ajusté à la taille initiale du faisceau sonde, un alignement moléculaire conduit à une augmentation du diamètre du faisceau et une partie de l'énergie passe alors autour du coronographe. Une caméra CCD ou un photomultiplicateur placé derrière le coronographe permet de recueillir le signal de défocalisation. Si les molécules ne sont pas alignées, alors le faisceau sonde est entièrement bloqué par le coronographe et aucun signal n'est observé (voir image figure 3.9). La détection est donc réalisée sur fond noir.

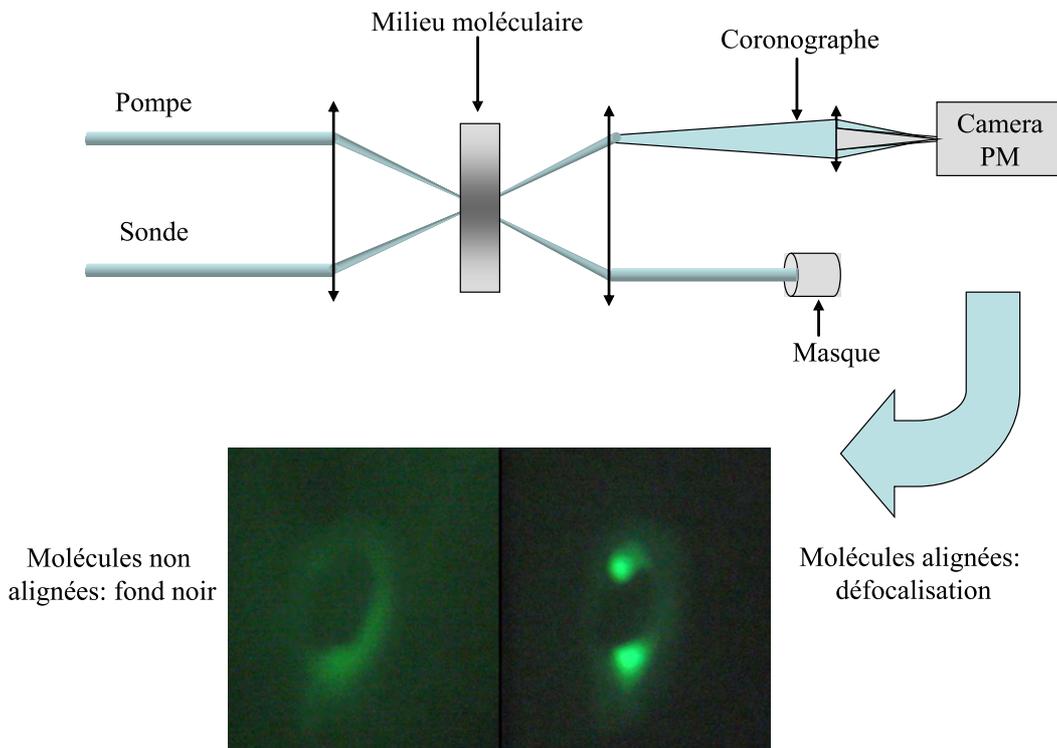


Fig. 3.9: Montage expérimental utilisant un coronographe pour mesurer l'alignement induit dans une cuve contenant un gaz de molécules.

Gradient d'indice, lentille Kerr

Comme énoncé précédemment, cette technique repose sur la défocalisation d'une impulsion dans un milieu présentant un gradient d'indice. Ici, le gradient d'indice est induit par la variation du degré d'alignement avec le profil spatial du champ. Partant de l'expression (3.3) qui relie l'indice à la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$, nous pouvons écrire que :

$$n_{zz}(r, t) - 1 = \frac{\rho}{2n_0\epsilon_0} [\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta \rangle(\vec{r}, t) - \frac{1}{3})] \quad (3.20)$$

où nous avons considéré ici que l'impulsion pompe était polarisée selon la direction z du repère du laboratoire. Nous pouvons réécrire l'indice en faisant apparaître la variation d'indice $\Delta n_z(r, t)$ induite par la réponse rotationnelle retardée des molécules suite à l'excitation par le champ :

$$n_{zz}(r, t) = n_0 + \Delta n_z(r, t). \quad (3.21)$$

Par identification avec l'équation (3.20), nous trouvons

$$\Delta n_z(r, t) = n_z(r, t) - n_0 = \frac{\rho\Delta\alpha}{2n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta \rangle(r, t) - 1/3). \quad (3.22)$$

Si l'impulsion pompe possède un profil spatial gaussien d'éclairement de la forme

$$I_p(\vec{r}, t) = I_p(t) e^{-\frac{2r^2}{w_p^2}} \quad (3.23)$$

avec w_p le rayon du faisceau, alors la variation d'indice (3.22) suit le profil spatial de l'éclairement et devient :

$$\Delta n_z(r, t) = \Delta n_0(t) e^{-\frac{2r^2}{w_p^2}} = \frac{\rho\Delta\alpha}{2n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta \rangle(0, t) - 1/3) e^{-\frac{2r^2}{w_p^2}} \quad (3.24)$$

où $\Delta n_0(t)$ est la variation d'indice créée au centre du faisceau. Cette dernière expression est vérifiée si et seulement si la dépendance de $\langle \cos^2 \theta \rangle(\vec{r}, t)$ est linéaire vis-à-vis de l'éclairement, ce qui est vrai dans une large gamme d'éclairement (*cf.* chapitre 2). Le milieu excité présente donc un gradient d'indice gaussien qui peut être assimilé à une lentille non linéaire de focale f_{nl} . Sur un pic d'alignement, $\Delta n_z(\vec{r}, t)$ est positif et la lentille peut être assimilée à une lentille convergente. Par contre, sur un pic de délocalisation planaire, $\Delta n_z(\vec{r}, t)$ est négatif ce qui correspond à une lentille divergente (*cf.* figure 3.10). Une deuxième impulsion sonde, polarisée linéairement selon la direction z et qui se propage selon la direction x dans le milieu, est donc soit focalisée soit défocalisée par cette lentille, ce qui va conduire pour des distances de propagation très grandes devant la focale non linéaire, à une augmentation de son rayon. Si l'épaisseur du

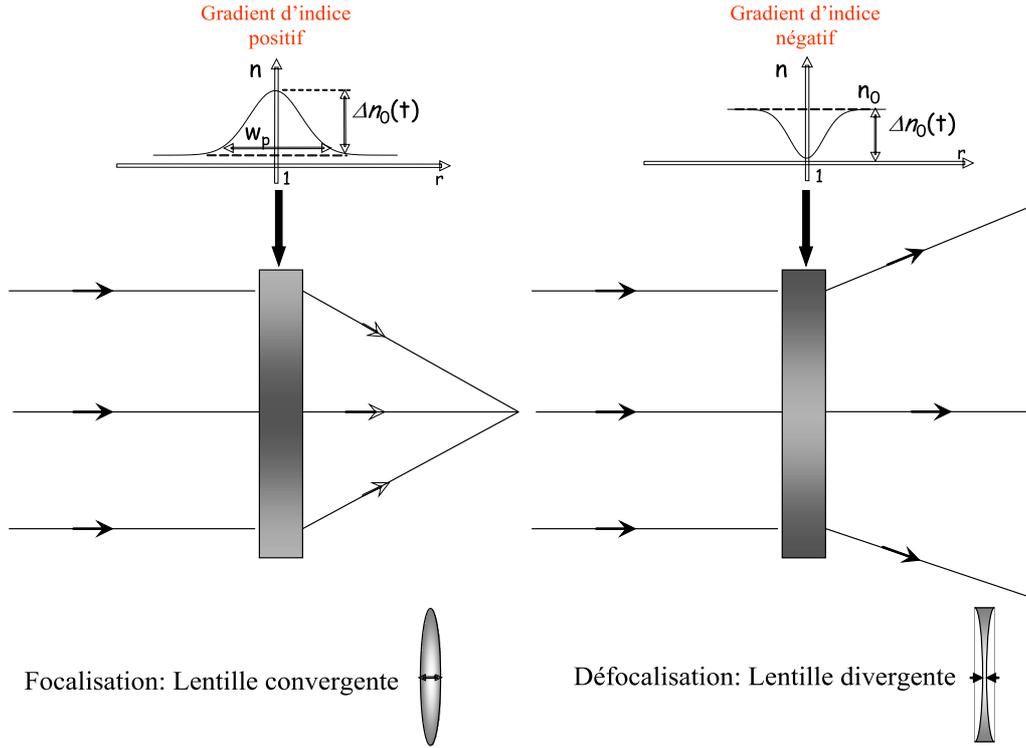


Fig. 3.10: Effet du gradient d'indice positif et négatif sur la propagation d'une impulsion dans un milieu dont les molécules sont alignées.

milieu d est inférieure à la distance de Rayleigh, et si nous approximons le profil gaussien du champ en un profil parabolique, l'évolution de la taille du faisceau sonde après propagation dans le milieu aligné peut être approximée [79] :

$$w^2(x, t) = w_{pr}^2(x)(1 + \kappa \Delta n_0^2(t)) \quad (3.25)$$

où w_{pr} est le rayon du faisceau sonde en absence de gradient d'indice et κ est une constante qui dépend du diamètre du faisceau pompe, de la densité moléculaire et de la longueur d'interaction. Connaissant l'expression du diamètre du faisceau après passage dans le milieu, nous pouvons déterminer l'intensité du signal. Le signal mesuré par un photomultiplicateur placé derrière un coronographe de diamètre R_c s'écrit :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_p) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{R_c}^{+\infty} \frac{\mathcal{I}_{pr}(t - \tau_p)}{w^2(x, t)} r e^{\frac{-2r^2}{w^2(x, t)}} dr dt \quad (3.26)$$

qui, après intégration sur la coordonnée spatiale r , devient [70] :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{sig}(\tau_p) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}_{pr}(t - \tau_p) \Delta n_0(t)^2 dt \\ &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}_{pr}(t - \tau_p) \left| \Delta \alpha \left(\langle \cos^2 \theta \rangle(0, t) - \frac{1}{3} \right) \right|^2 dt. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Le signal mesuré est le produit de convolution entre l'intensité sonde \mathcal{I}_{pr} et la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(0, t) - \frac{1}{3}$ au centre du faisceau. La mesure réalisée renseigne donc sur le degré d'alignement au centre du faisceau où l'éclairement est maximum.

Remarque : Le calcul qui a été effectué ci-dessus supposait une impulsion sonde polarisée linéairement dans la direction de polarisation du champ pompe. Si l'impulsion sonde est polarisée à 90° de l'impulsion pompe, celle-ci est aussi défocalisée mais la variation d'indice mesurée fait intervenir l'alignement de l'axe moléculaire dans la direction de polarisation du champ sonde. Si nous prenons pour exemple une première impulsion pompe polarisée elliptiquement dans le plan xOy et qui se propage selon z :

$$\vec{E}_p(t) = \mathcal{E}_p(\vec{r}, t) [a \cos(\omega t) \vec{x} + b \sin(\omega t) \vec{y}] \quad (3.28)$$

avec $\mathcal{E}_p(\vec{r}, t)$ l'amplitude du champ et a et b les paramètres d'ellipticité, alors il apparaît une variation d'indice dans les deux directions x et y de la forme :

$$\begin{aligned} \Delta n_x(r, t) &= n_{xx}(r, t) - n_0 \\ &= \frac{\rho \Delta \alpha}{2n_0 \epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle(r, t) - 1/3) \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \Delta n_y(r, t) &= n_{yy}(r, t) - n_0 \\ &= \frac{\rho \Delta \alpha}{2n_0 \epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle(r, t) - 1/3) \end{aligned} \quad (3.30)$$

où θ_{xZ} et θ_{yZ} représentent respectivement les angles entre l'axe internucléaire Z et les directions x et y . Une deuxième impulsion qui se propage dans le milieu subit alors un gradient d'indice différent selon sa polarisation. Si elle est polarisée selon l'axe x , elle subit le gradient d'indice $\Delta n_x(r, t)$ et si elle est polarisée selon l'axe y , elle subit le gradient d'indice $\Delta n_y(r, t)$. Dans le premier cas, la mesure de l'intensité défocalisée renseigne sur l'alignement de l'axe internucléaire dans la direction x et dans le deuxième cas sur l'alignement dans la direction y . En changeant la polarisation de l'impulsion sonde, nous avons donc accès expérimentalement à l'alignement dans deux directions orthogonales. De plus, connaissant la propriété $\sum_i \langle \cos^2 \theta_{iZ} \rangle$, $i = x, y, z$, nous pouvons en déduire l'alignement de la molécule dans la troisième direction z . Cette technique

a permis de démontrer expérimentalement l'alternance d'alignement qui se produit lorsqu'une impulsion laser polarisée elliptiquement interagit avec un ensemble de molécules linéaires [67].

Application à la mesure de la probabilité d'ionisation de la molécule CO₂ par étalonnage sur l'alignement moléculaire

La figure 3.11 montre le signal relevé à l'aide de la technique de défocalisation croisée lorsque la molécule CO₂ est exposée à une impulsion de 100 fs et d'éclairement crête égal à 15 TW/cm². Les expériences ont été réalisées en cuve statique à une pression de 0.33 mbar à température ambiante. Nous observons, au même titre que la technique de polarisation, des récurrences à intervalles réguliers qui traduisent l'alignement (ou la délocalisation planaire) périodique de l'axe de la molécule dans la direction de polarisation du champ. Pour cet éclairement, le signal expérimental est bien reproduit par l'expression (3.27). La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ déduite de la simulation est représentée au-dessus de la figure.

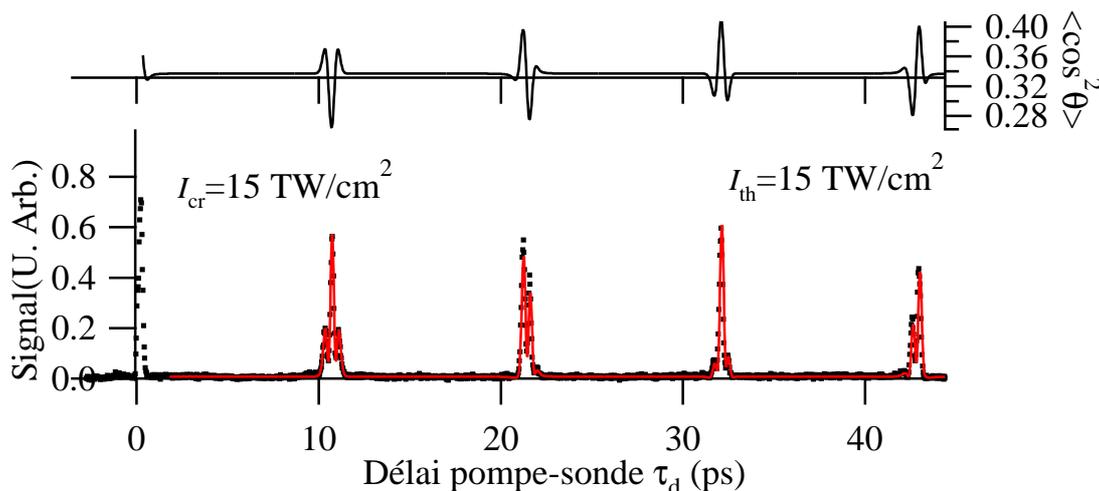


Fig. 3.11: Signal de défocalisation (points) en fonction du délai pompe-sonde obtenu pour la molécule CO₂ à température ambiante pour un éclairement crête de 15 TW/cm². La durée d'impulsion est égale à 100 fs. Trait plein : Simulation numérique du signal (3.27) à 15 TW/cm². Au dessus : Valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondante.

Au-dessus de 25 TW/cm², un nouveau phénomène apparaît dans le signal. Habituellement, l'augmentation de l'alignement permanent avec l'éclairement induit une augmentation des pics d'alignement par rapport aux pics de délocalisation planaire. Cette tendance est observée pour

les éclaircissements faibles (*cf.* figure 3.12). Après 25 TW/cm², cette tendance est inversée. Sur le deuxième transitoire au temps $t=21.2$ ps sur la figure 3.12, le pic de délocalisation planaire commence en effet à diminuer avec l'augmentation de l'éclaircissement par rapport au pic d'alignement puis augmente jusqu'à devenir plus important. Cette observation ne peut pas être reproduite à partir de l'expression (3.27). Pour des éclaircissements encore plus importants, nous observons de plus après le délai zéro, un fond continu dans le signal. Ce fond agit comme un oscillateur local et est responsable de la déformation des récurrences d'alignement. Il augmente les pics de délocalisation planaire, il est donc de signe opposé au champ signal.

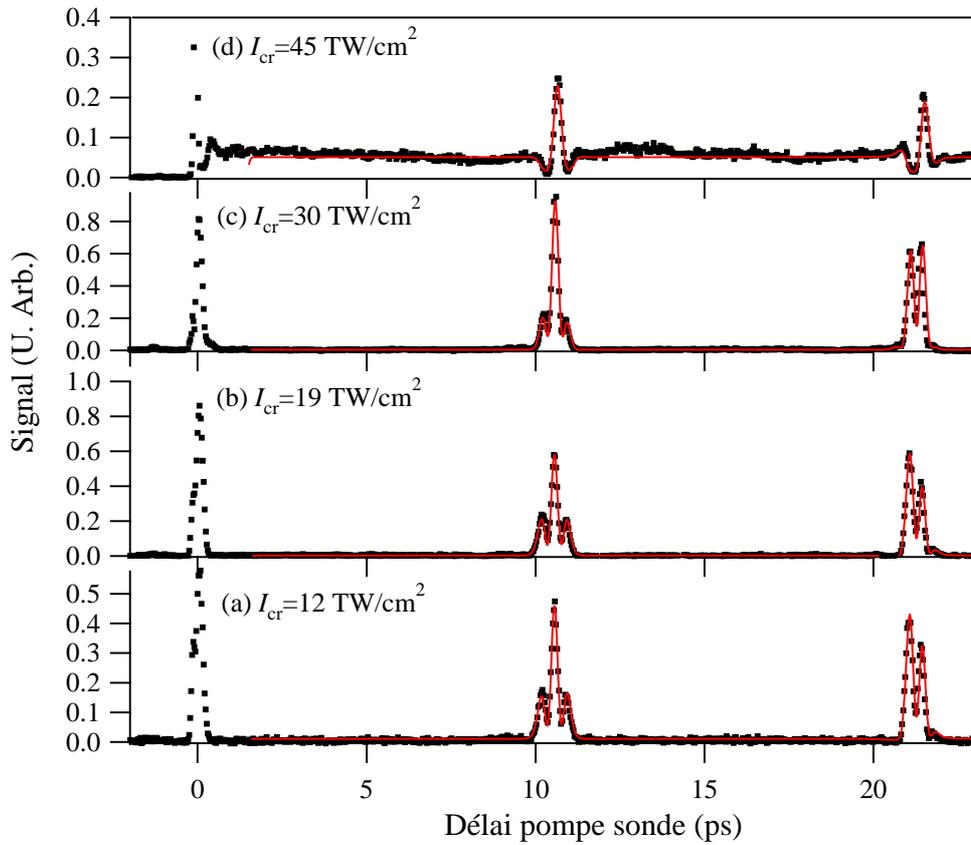


Fig. 3.12: Étude du signal de délocalisation (points) pour la molécule CO₂ à température ambiante en fonction de l'éclaircissement crête du champ pompe : (a) $I_{cr}=12$ TW/cm², (b) $I_{cr}=19$ TW/cm², (c) $I_{cr}=30$ TW/cm² et (d) $I_{cr}=45$ TW/cm². Simulation numérique du signal (3.32) (trait plein) aux éclaircissements expérimentaux. A partir de 25 TW/cm², un fond continu dû à l'ionisation des molécules apparaît et déforme les transitoires d'alignement.

L'ionisation des molécules par le champ pompe est à l'origine du fond continu observé. L'ionisation des molécules induit un gradient d'indice supplémentaire qui défocalise l'impulsion

sonde. Le plasma créé conduit en effet à une variation de l'indice de réfraction [102]. Celle-ci est proportionnelle à la densité électronique n_e : $\Delta n_p = -n_e/(2n_{cr})$ où n_{cr} représente la densité critique. Si nous considérons une dépendance non linéaire N_l de la probabilité d'ionisation vis-à-vis de l'éclairement pompe, le gradient d'indice supplémentaire associé au plasma est alors donné par l'expression suivante :

$$\Delta n_p(r) = \Delta n_{p0} e^{-\left(\frac{r}{w_p}\right)^2 N_l} \quad (3.31)$$

où Δn_{p0} est la variation d'indice au centre du faisceau. Si nous supposons que cette variation d'indice est constante dans le temps, ce qui revient à négliger les phénomènes de relaxation, alors le signal mesuré en présence du plasma s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{sig}(\tau_p) &\propto \mathcal{I}_{pr}(t) \otimes [\Delta n_0(t) + N_l \Delta n_{p0}]^2 \\ &\propto \mathcal{I}_{pr}(t) \otimes [\langle \cos^2 \theta \rangle(0, t) - \frac{1}{3} + F]^2 \end{aligned} \quad (3.32)$$

avec $F = 2\epsilon_0 \Delta n_{p0} / (\rho \Delta \alpha)$. Le plasma se manifeste dans le signal par un fond symbolisé par la constante F dans l'expression (3.32) qui déforme les transitoires d'alignement. Les traces temporelles représentées en train plein sur la figure 3.12 ont été ajustées en utilisant l'expression (3.32). L'ajustement a été réalisé en laissant F comme un paramètre libre. Les éclaircissements utilisés dans le programme permettant le calcul de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(0, t)$ sont identiques aux éclaircissements expérimentaux. L'accord obtenu est assez remarquable.

En ajustant le signal expérimental sur le signal d'alignement, cette technique permet de déterminer l'évolution de la probabilité d'ionisation moléculaire en fonction de l'éclairement. Connaissant le degré d'alignement, nous pouvons en effet utiliser le signal pour extraire la valeur du paramètre F . Celui-ci est directement relié à la probabilité d'ionisation de la molécule par la relation :

$$P(I_{cr}) = -\frac{n_e(I_{cr})}{\rho} = -\frac{2n_{cr} \Delta n_p(0)(I_{cr})}{\rho} = -\frac{n_{cr} \Delta \alpha F(I_{cr})}{\epsilon_0 N_L}. \quad (3.33)$$

Cette dernière expression a été utilisée pour déterminer la probabilité d'ionisation de la molécule CO_2 . Celle-ci est représentée sur la figure 3.13. Le coefficient de non linéarité N_l a été déterminé à partir de la dépendance non linéaire du paramètre F avec l'éclairement. La valeur déterminée est de $N_l=6.4$. Il est à noter que nous pouvons utiliser le signal d'alignement pour mesurer la probabilité d'ionisation de la molécule CO_2 uniquement dans la plage d'éclairement allant de 25 TW/cm^2 à 80 TW/cm^2 . Pour des éclaircissements plus faibles, la contribution du plasma au

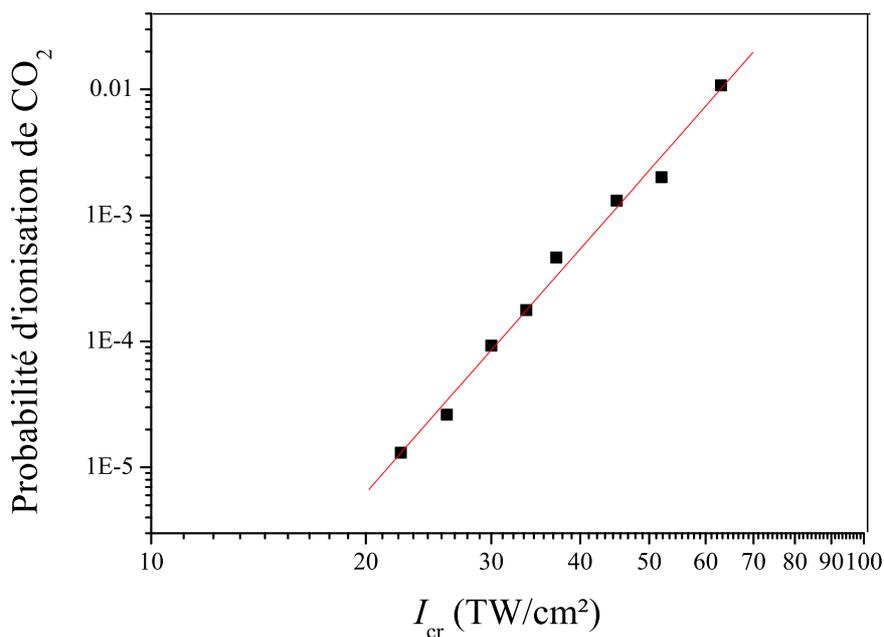


Fig. 3.13: Probabilité d'ionisation pour la molécule CO₂ déterminée à partir d'un ajustement du signal expérimental par l'expression (3.32).

signal est trop faible comparée à la contribution de l'alignement. Cela nuit à la précision de la mesure. Pour des éclaircissements plus importants, le fond continu dû au plasma est beaucoup plus grand que le signal d'alignement qui ne peut donc plus être utilisé pour mesurer le paramètre F .

Pour conclure, la technique de défocalisation croisée permet la détermination du degré d'alignement induit par une impulsion laser intense mais offre aussi la possibilité de mesurer la probabilité d'ionisation induite par laser. La probabilité d'ionisation est de plus déterminée en absolu pour un éclaircissement crête donné.

Remarque : En combinant la technique de polarisation à la technique de défocalisation croisée, nous pouvons éliminer la contribution supplémentaire dans le signal provenant du plasma. L'indice lié au plasma n'est fonction que de la densité électronique et de la densité critique et il est isotrope. En utilisant une impulsion sonde polarisée à 45° de l'impulsion pompe et en plaçant un analyseur derrière le coronagraphe orienté à 90° par rapport à la polarisation initiale de la sonde, nous pouvons alors nous affranchir du signal produit par le plasma.

Limite de la technique de défocalisation croisée

La technique de défocalisation croisée permet de détecter et de quantifier l'alignement produit par une impulsion laser. La mesure effectuée est directement proportionnelle à l'alignement au centre du faisceau, ce qui diffère de la technique de polarisation. En modifiant la direction de polarisation du champ sonde, cette méthode permet de plus une caractérisation complète de l'alignement dans les trois directions de l'espace [67]. Elle présente cependant une limite importante en ce qui concerne les éclaircissements utilisés. A la base du modèle qui a été développé, la quantité $\langle \cos^2 \theta \rangle$ doit en effet varier linéairement avec l'éclaircissement. Ceci est vérifié dans un domaine d'éclaircissements limité. En dehors de ce domaine, le gradient d'indice ne suit plus le profil spatial du champ et le milieu ne peut plus être approximé à une lentille simple de profil parabolique.

3.3.4 Le mélange dégénéré à quatre ondes

La dernière technique qui sera présentée dans ce chapitre est le mélange dégénéré à quatre ondes (DFWM : degenerate four wave mixing). Dans un régime de champ faible, cette technique ainsi que la technique de polarisation décrite précédemment sont des techniques de spectroscopie de cohérence rotationnelle. Elle a prouvée son efficacité par le passé pour déterminer les constantes de rotation de molécules simples telles que N_2 , CO_2 , O_2 ou CS_2 [103, 104] et plus complexes telles que la pyridine ou le benzène [105–107]. Le DFWM bénéficie d'une meilleure sensibilité à la mesure de l'alignement que la technique de polarisation notamment à cause du signal qui est séparé spatialement des faisceaux incidents. Nous allons de plus montrer que cette technique induit un réseau de molécules alignées. Elle peut donc être utilisée pour créer des modulateurs de phase spatiale large bande pour faire par exemple de la mise en forme d'impulsion laser dans des gammes de longueur d'onde où les modulateurs actuels à cristaux liquides sont inopérants.

Principe

Contrairement aux autres méthodes "tout optique", cette technique nécessite l'utilisation de trois impulsions. Deux impulsions synchronisées temporellement et de même éclaircissement sont focalisées dans le milieu gazeux à étudier et une troisième impulsion de faible énergie est utilisée pour sonder le milieu à différents instants après le passage des deux impulsions.

A l'intersection de ces deux faisceaux, un réseau transitoire de molécules alignées équivalent à un réseau d'indice est créé. Différents types de réseaux peuvent être induits selon les polarisations des deux impulsions pompes. Si celles-ci sont polarisées linéairement dans la même direction, un réseau d'éclairement est formé par interférence optique au croisement des deux faisceaux [108]. Par contre, si les deux champs électriques sont polarisés linéairement dans deux directions orthogonales, par addition vectorielle de ces champs, un réseau de polarisation est induit dans le milieu [108]. Dans les deux cas, les molécules présentes dans la zone d'interaction subissent un champ modulé spatialement et un réseau de molécules alignées est créé [109, 110]. Macroscopiquement, ce réseau de molécules alignées est équivalent à un réseau d'indice. En mesurant le signal diffracté provenant de l'impulsion sonde, nous pouvons alors remonter à la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$.

Configuration expérimentale

La configuration expérimentale qui a été utilisée pour réaliser l'expérience est représentée sur la figure 3.14 [71]. Les trois impulsions sont obtenues à l'aide de séparatrices à partir d'une impulsion délivrée par un laser Ti :Sa cadencé à 20 Hz. Avant focalisation dans la cuve contenant le gaz de molécules à étudier, les trois faisceaux sont arrangés dans la configuration "folded Boxcar". Les trois faisceaux sont placés aux sommets d'un carré d'arête approximativement égale à 1 cm. Le synchronisme temporel est ajusté à l'aide de deux lignes à retard motorisées dont l'une est placée sur le trajet optique de l'impulsion sonde et la deuxième sur le trajet optique d'une des impulsions pompes. La polarisation des trois faisceaux est contrôlée à l'aide de polariseurs et l'énergie à l'aide de systèmes composés d'un polariseur et d'une lame $\lambda/2$. Le signal résultant de la diffraction de l'impulsion sonde sur le réseau de molécules alignées est émis selon la direction d'accord de phase suivante

$$\vec{k}_{sig} = \vec{k}_{pu1} - \vec{k}_{pu2} + \vec{k}_{pr}, \quad (3.34)$$

$$\omega_{sig} = \omega_{pu1} - \omega_{pu2} + \omega_{pr} = \omega, \quad (3.35)$$

où \vec{k}_{pu} , ω_{pu} et \vec{k}_{pr} , ω_{pr} correspondent respectivement aux vecteurs d'onde et aux pulsations des impulsions pompes et sonde. Le signal est émis au quatrième sommet du carré. Il est donc séparé spatialement des faisceaux incidents ce qui permet une détection sur fond noir. Après interaction dans le milieu, les trois impulsions et le signal diffracté sont recollimatés

à l'aide d'une lentille. Un masque est utilisé ensuite pour bloquer les trois impulsions et le signal diffracté est collecté sur un photomultiplicateur. Les expériences ont été réalisées en

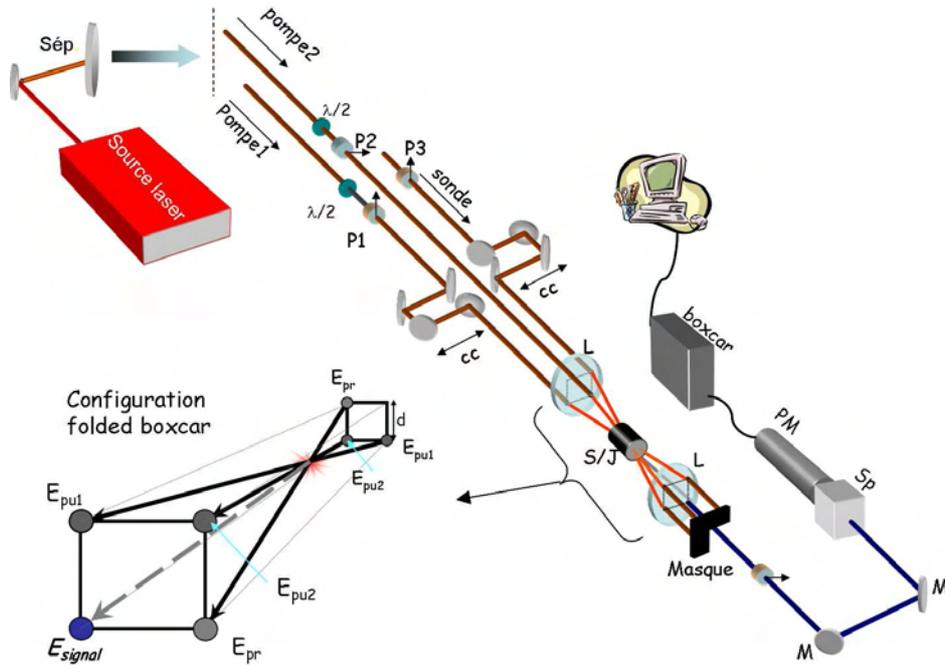


Fig. 3.14: Configuration expérimentale du DFWM. M : miroirs ; P_i : polariseurs ; cc : coin de cube ; L : lentilles ; Sp : spectromètre ; PM : photomultiplicateur ; S/J : cellule statique ou jet moléculaire ; Sep : séparatrice ; E_{pu1} , E_{pu2} : champs pompes ; E_{pr} : champ sonde.

cuve statique pour différentes pressions de gaz et en jet moléculaire. Ce dernier s'obtient en mettant en communication par un orifice de diamètre d , un réservoir de molécules maintenues à haute pression P_0 avec une enceinte maintenue sous très basse pression P_1 . Nous réalisons alors un écoulement supersonique et ordonné de molécules dans l'enceinte basse pression ce qui a pour conséquence un abaissement de la température. Les molécules les plus éloignées de l'orifice présentent une température rotationnelle effective plus froide que les molécules proches de l'orifice. En contrepartie, la densité de molécules est de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la tuyère. Expérimentalement, la pression de gaz en amont a été maintenue à une pression de 7 bars et la chambre basse pression, ou chambre de détente, a été maintenue à une pression résiduelle comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Sur l'orifice de diamètre 0.5 mm, une valve magnétique a été utilisée afin d'obtenir un jet pulsé à la cadence du laser, soit 20 Hz. L'ouverture de la valve magnétique est synchronisée avec l'arrivée des deux impulsions pompes dans l'enceinte basse pression.

Avant de présenter et de discuter les différents résultats obtenus expérimentalement, nous allons examiner la nature des réseaux produits et démontrer que le signal de diffraction est proportionnel à la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$.

Polarisations parallèles : réseau d'éclairement

Supposons deux impulsions laser de champ électrique \vec{E}_{pu1} et \vec{E}_{pu2} . Pour simplifier le problème, nous allons considérer des ondes planes de longueur d'onde λ qui se propagent dans le plan (x, z) . Les deux champs sont polarisés dans la même direction \vec{y} et leur vecteur d'onde associé sont respectivement $(k_x, 0, k_z)$ et $(-k_x, 0, k_z)$ (cf. figure 3.15). Nous appelons Θ , l'angle de croisement entre les deux faisceaux. A l'intersection, le champ électrique total s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{tot} &= \vec{E}_{pu1} + \vec{E}_{pu2} \\ &= 2\mathcal{E}_{pu}(t) \cos(k_x x) \cos(\omega t - k_z z) \vec{y} \end{aligned} \quad (3.36)$$

où nous avons supposé que les deux champs avaient la même amplitude $\mathcal{E}_{pu}(t)$. En raison des interférences optiques entre les deux faisceaux, le champ total est modulé spatialement par le terme $\cos(k_x x)$. Nous devons donc traiter le cas de l'interaction entre un ensemble de molécules et un champ polarisé linéairement et modulé spatialement. Nous avons vu dans le chapitre 2, qu'un champ polarisé linéairement conduit à un alignement périodique et transitoire de l'axe moléculaire dans la direction de polarisation du champ. La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ qui caractérise cet alignement varie de plus linéairement avec l'éclairement en deçà de la saturation. Pour des éclaircissements inférieurs à l'éclairement de saturation, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ suit donc le profil d'éclairement. Elle est importante sur une frange brillante et égale à $1/3$ (milieu isotrope) sur une frange sombre. Un réseau de molécules alignées est donc induit à l'intersection des deux faisceaux. Comme l'indice du milieu dépend de l'alignement des molécules, il présente une modulation spatiale qui suit aussi le profil d'éclairement. Ce profil est tracé sur la figure 3.15. Au centre de l'interaction, l'éclairement est maximum et vaut $4I_{cr}$, où I_{cr} est l'éclairement crête associé à une des impulsions pompes.

Si une troisième impulsion polarisée linéairement selon la direction \vec{y} se propage dans le milieu, elle est alors diffractée par ce réseau d'indice. L'expression du signal diffracté est déterminée en calculant le moment dipolaire induit par cette troisième impulsion. A la position

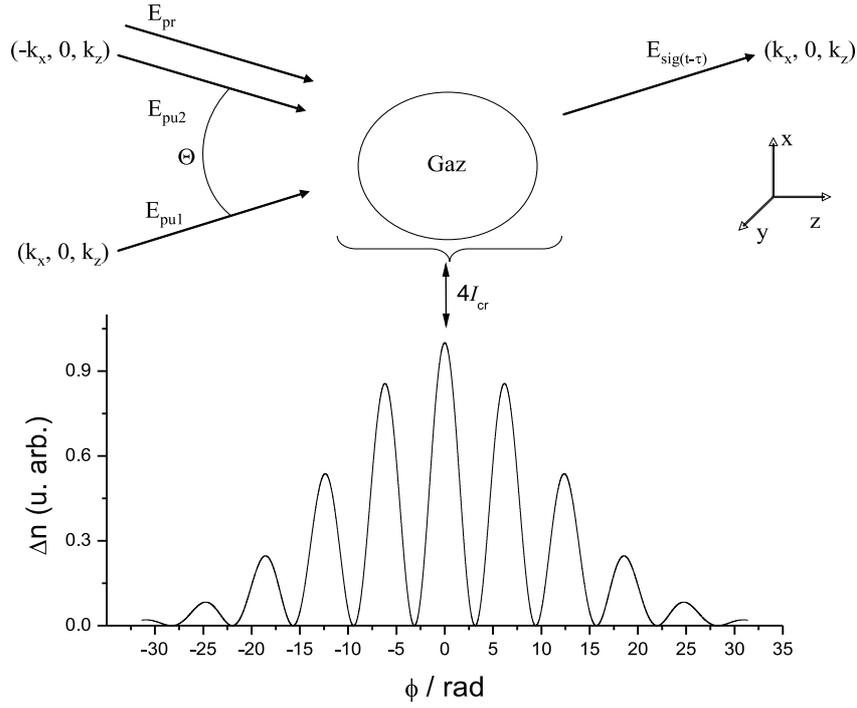


Fig. 3.15: Réseau d'indice créé à l'intersection de deux faisceaux polarisés linéairement dans le même direction.

$\vec{r} = (x, y, z)$ dans la zone d'interaction, ce dipôle s'écrit :

$$\langle \vec{\mu}_{ind} \rangle(\vec{r}, t - \tau_d) = \frac{1}{2} \langle \vec{\alpha}_L \cdot \vec{E}_{pr}(\vec{r}, t - \tau_d) \rangle \quad (3.37)$$

où $\vec{\alpha}_L$ est le tenseur de polarisabilité exprimé dans le repère du laboratoire, τ_d est le délai pompe-sonde et \vec{E}_{pr} le champ associé à l'impulsion sonde. Seule la composante y du moment induit est non nulle et s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}_{ind} \rangle(\vec{r}, t - \tau_d) &= [\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(\vec{r}, t)} - 1/3)] \\ &\quad \mathcal{E}_{pr}(t - \tau_d) \cos(\omega(t - \tau_d) + k_x x - k_z z) \vec{y}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

La valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle(\vec{r}, t)$ dans cette expression caractérise l'alignement de l'axe moléculaire dans la direction y de polarisation du champ. Elle dépend de la position \vec{r} sur le réseau et dans un régime d'éclairement modéré, elle suit la dépendance spatiale de l'éclairement, soit : $4I_{cr} \cos^2(k_x x) = 2I_{cr}(1 + \cos(2k_x x))$. Nous pouvons donc écrire :

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(\vec{r}, t)} - 1/3) = (\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(t, 2I_{cr})} - 1/3)[1 + \cos(2k_x x)] \quad (3.39)$$

où $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(t), 2I_{cr}}$ caractérise l'alignement induit par une impulsion d'éclairement effectif $2I_{cr}$. Le signal mesuré par le détecteur peut être interprété comme la somme sur le volume d'interaction du rayonnement émis sous forme d'ondes sphériques (principe d'Huygens Fresnel) par les dipôles (3.38). Le premier terme de l'expression (3.39) est un terme constant qui décrit l'effet de l'indice linéaire sur la propagation du faisceau sonde dans le milieu. Le deuxième terme conduit par contre à la diffraction du faisceau. Les directions pour lesquelles des interférences optiques constructives apparaissent sont données pour $x_0/z_0 = (2n - 1)k_x/k_z$, avec $n = \pm 1$ l'ordre de diffraction et $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ la position du détecteur. Seul l'ordre 1 est mesuré expérimentalement (filtre spatial). L'expression du signal se met alors sous la forme :

$$\mathcal{I}_{sig}(\vec{r}_0, \tau_d) = \int \left| \int \int \int_{\mathcal{V}} dr Re[\vec{E}_{rad}(\vec{R}, t - \tau_d)] \right|^2 dt \quad (3.40)$$

où $\vec{E}_{rad}(\vec{R}, t)$ est le champ sphérique à la position \vec{r}_0 émis par le dipôle à la position \vec{r} :

$$\vec{E}_{rad}(\vec{R}, t - \tau_d) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \vec{\mu}_{ind} \rangle(\vec{r}, t - \tau_d) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} \quad (3.41)$$

où nous avons pris l'origine au milieu du volume d'interaction et en supposant $x/x_0, y/y_0, z/z_0 \ll 1$, et $\vec{R} = \vec{r}_0 - \vec{r}$. Si nous ne considérons que l'ordre 1 de diffraction, en injectant dans l'équation (3.40) les expressions (3.38) et (3.39), le signal mesuré s'écrit :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto \int \mathcal{E}_{pr}^2(t - \tau_d) \left| \langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(t), 2I_{cr}} - 1/3 \right|^2 dt. \quad (3.42)$$

Au final, le signal est calculé en convoluant l'éclairement sonde \mathcal{E}_{pr}^2 avec la valeur moyenne $(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{(t), 2I_{cr}} - 1/3)$ déterminée par résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un ensemble de molécules en interaction avec un champ polarisé linéairement d'éclairement $2I_{cr}$. Il est à noter que la dépendance spatiale gaussienne de l'amplitude des champs n'a pas été prise en compte dans le calcul ce qui va avoir des conséquences sur les éclairagements ajustés.

Polarisations orthogonales : réseau de polarisation

Si les deux champs pompes sont polarisés orthogonalement, l'un à 45° de l'axe \vec{y} et l'autre à -45° de ce même axe, l'état de polarisation du champ total dépend de la position spatiale x sur le réseau (*cf.* figure 3.16) :

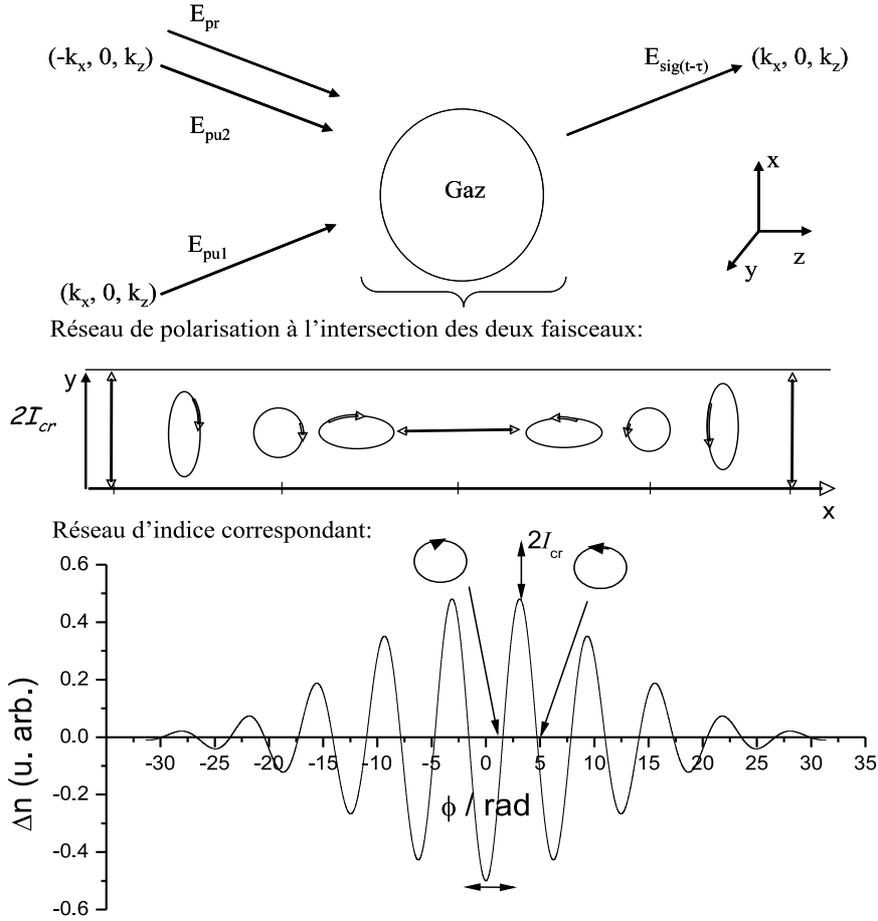


Fig. 3.16: Réseau de polarisation et réseau d'indice induit à l'intersection de deux champs polarisés orthogonalement.

$$\begin{aligned}\vec{E}_{tot} &= \vec{E}_{pu1} + \vec{E}_{pu2} \\ &= \sqrt{2}\mathcal{E}_{pu}(t)[a(x)\sin(\omega t - k_z z)\vec{x} + b(x)\cos(\omega t - k_z z)\vec{y}]\end{aligned}\quad (3.43)$$

où $a(x) = \pm \sin(k_x x)$ et $b(x) = \cos(k_x x)$. Sur une interfrange $i = 2\pi/k_x$, il varie entre une polarisation linéaire sur \vec{y} (pour $k_x x = 0$), une polarisation circulaire droite (pour $k_x x = \pi/4$), une polarisation linéaire sur l'axe \vec{x} (pour $k_x x = \pi/2$) et une polarisation circulaire gauche (pour $k_x x = 3\pi/4$). Nous devons donc traiter le cas de l'interaction entre un ensemble de molécules et un champ dont la polarisation varie spatialement. Nous avons vu dans le chapitre 2, que l'hamiltonien d'interaction pour un champ polarisé elliptiquement peut s'écrire :

$$H_{int} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}_{pu}^2\Delta\alpha[-a^2(x)\cos^2\theta_{zZ} + (b^2(x) - a^2(x))\cos^2\theta_{yZ}]\quad (3.44)$$

où θ_{zZ} et θ_{yZ} sont respectivement les angles entre l'axe Z moléculaire et les axes z et y du repère du laboratoire. La fonction d'onde de la molécule après interaction dépend donc de la coordonnée x . Elle peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le hamiltonien (3.44) pour différentes valeurs $a(x)$ et $b(x)$. Lorsque le champ au croisement des deux faisceaux est polarisé sur l'axe x , l'axe de la molécule est aligné le long de cet axe. Lorsqu'il est polarisé sur l'axe y , l'axe moléculaire est localisé autour de y et lorsqu'il est polarisé circulairement, l'axe moléculaire est localisé dans la direction de propagation du champ électrique z . Pour une polarisation intermédiaire, elliptique, il y a une alternance d'alignement de l'axe de la molécule entre l'axe de propagation z et l'axe x (si $a > b$) ou y (si $a < b$) (*cf.* chapitre 2). La direction d'alignement est donc modulée spatialement sur le réseau. Cette modification de la direction de l'axe d'alignement conduit à une modification de l'indice de réfraction du milieu et nous pouvons utiliser une démarche identique à celle utilisée dans le cas précédent pour déterminer le signal diffracté provenant d'une troisième impulsion. En supposant que la troisième impulsion est polarisée à 45° de l'axe y et que le signal diffracté est filtré par un analyseur orienté à 90° par rapport à la polarisation initiale de la sonde, alors la projection du moment dipolaire (3.37) le long de l'analyseur s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \mu_{ind} \rangle(\vec{r}, t - \tau_d) &= \frac{1}{2} \Delta \alpha \mathcal{E}_{pr}(\vec{r}, t - \tau_d) \cos(\omega(t - \tau_d) + k_x x - k_z z) \\ &\quad \times (\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle_{\vec{r}, t} - \langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle_{\vec{r}, t}). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Nous pouvons approximer cette expression dans le régime de champ faible et modéré en utilisant les expressions suivantes pour les valeurs moyennes des cosinus directeurs (*cf.* annexe C) :

$$(\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle - 1/3) \simeq (a^2(x) - b^2(x)/2)(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3), \quad (3.46)$$

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3) \simeq (b^2(x) - a^2(x)/2)(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3), \quad (3.47)$$

$$(\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle - 1/3) \simeq -\frac{1}{2}(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3). \quad (3.48)$$

Ces expressions montrent que les valeurs moyennes $(\langle \cos^2 \theta_{iZ} \rangle - 1/3)$, $i = x, y, z$ déterminées pour une molécule en interaction avec un champ de polarisation quelconque sont proportionnelles à $(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3)$ calculé pour un champ polarisé linéairement d'éclairement I_{cr} . De plus, le coefficient de proportionnalité ne dépend que des paramètres d'ellipticité a et b . En utilisant ces expressions, l'expression (3.45) peut alors se réécrire :

$$\langle \mu_{ind} \rangle(\vec{r}, t - \tau_d) \propto \frac{1}{2} \Delta \alpha \mathcal{E}_{pr}(\vec{r}, t - \tau_d) (a^2(x) - b^2(x)) (\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3). \quad (3.49)$$

Le terme $(a^2(x) - b^2(x))$ se met sous la forme $1/2[(1 - \cos(2k_x x)) - (1 + \cos(2k_x x))]$. En comparant cette dépendance spatiale à celle déterminée lorsque les deux impulsions pompes sont polarisées linéairement dans la même direction (3.39), nous obtenons un terme identique proportionnel à $(1 + \cos(2k_x x))$ et un second terme en $(1 - \cos(2k_x x))$. Le moment induit peut donc être interprété comme la somme de deux moments induits créés par deux réseaux d'éclairement en opposition de phase présentant une modulation spatiale en $(1 \pm \cos(2k_x x))$. Ceci a été démontré en régime de champ faible et en théorie des perturbations. Un réseau de polarisation se comporte en effet comme deux réseaux d'éclairement en opposition de phase [111,112]. Cette décomposition s'applique aussi dans un régime de champ modéré. Nous sommes donc ramenés à calculer la diffraction d'une impulsion sur deux réseaux d'éclairement. Le calcul a été effectué dans le paragraphe précédent. En considérant que le signal de diffraction est mesuré dans la direction d'accord de phase vérifiant $x_0/z_0 = k_x/k_z$ (ordre 1), le signal s'écrit finalement :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto \int \mathcal{E}_{pr}^2(t - \tau_d) |(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3)|^2 dt. \quad (3.50)$$

Le signal mesuré est proportionnel à la valeur moyenne $(\langle \cos^2 \theta \rangle_{t, I_{cr}} - 1/3)$ calculé pour un éclairage effectif I_{cr} puisque le moment induit (3.49) est modulé entre 0 (correspondant à une polarisation circulaire sur le réseau, $a = b$) et une valeur maximale lorsque le champ total est polarisé linéairement avec un éclairage $2I_{cr}$. Nous allons voir que le moyennage sur le profil spatial des champs, non introduit dans le calcul, amène à simuler le signal avec un éclairage proche de $I_{cr}/2$.

Application à la molécule CO₂ en cuve statique et en jet moléculaire

La figure 3.17 représente la trace expérimentale d'alignement relevée pour la molécule CO₂ en cuve statique à une pression de 100 mbar par la technique du mélange dégénéré à quatre ondes. Les deux impulsions pompes sont polarisées linéairement dans la même direction. De même que les deux autres techniques présentées dans les paragraphes précédents, le signal est constitué de pics périodiques qui traduisent l'alignement de l'axe moléculaire dans la direction de polarisation du champ électrique ou la délocalisation planaire de la molécule dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation du champ. L'éclairage moyen expérimental associé à l'impulsion pompe a été estimé autour de $I_{moy} = 10 \text{ TW/cm}^2$. L'éclairage sur le réseau varie donc entre 0 et $I_{max} = 4 \times (1.88 I_{moy}) = 75 \text{ TW/cm}^2$. La trace expérimentale a été simulée pour un éclairage de $I_{th} = 20 \text{ TW/cm}^2$. Cette faible valeur est attribuée à la distribution

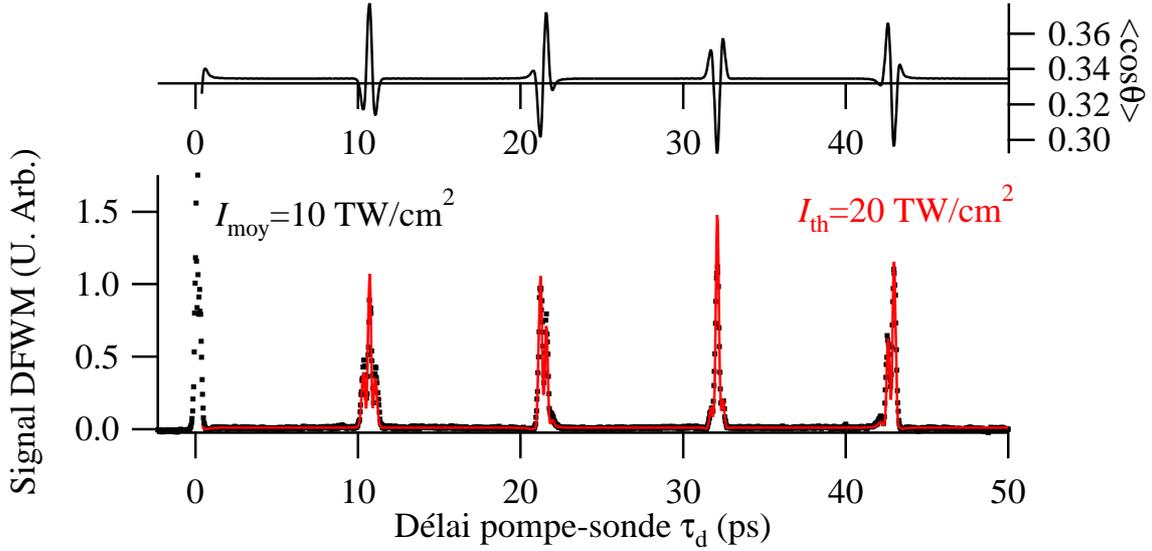


Fig. 3.17: Signal DFWM (points) en fonction du délai pompe-sonde obtenu dans la configuration parallèle pour les deux champs pompes incidents. L'expérience a été réalisée en cuve statique à une pression de 100 mbar et à température ambiante pour un éclairage moyen de 10 TW/cm^2 . Les impulsions ont une durée de 100 fs. Simulation numérique (trait plein) du signal pour un éclairage de 20 TW/cm^2 . Au-dessus : valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondante.

spatiale de l'éclairement dans le volume d'interaction. L'éclairement est non seulement modulé par le terme d'interférence mais aussi par le profil spatial gaussien des champs. Le calcul effectué au paragraphe 3.3.4 en ne tenant compte que de la modulation de l'éclairement par le terme d'interférence montre que le signal doit être simulé avec deux fois l'éclairement crête de l'impulsion pompe. Nous avons démontré de plus avec la technique de polarisation (dans le paragraphe 3.3.2) que le moyennage sur le profil spatial des champs introduit un facteur 1/2 dans les éclairagements ajustés. Les deux effets cumulés font que les éclairagements ajustés sont proches de l'éclairement crête expérimental de l'impulsion pompe. En utilisant l'expression (3.14), nous trouvons un éclairage crête expérimental égal à 19 TW/cm^2 . Celui-ci est effectivement proche de l'éclairement à laquelle le signal a été ajusté.

Pour des éclairagements plus élevés, un fond important apparaît dans le signal expérimental qui déforme les transitoires d'alignement. Ce phénomène est attribué à la diffraction de l'impulsion sonde sur un réseau d'indice lié à la distribution spatiale de la densité électronique [110, 113].

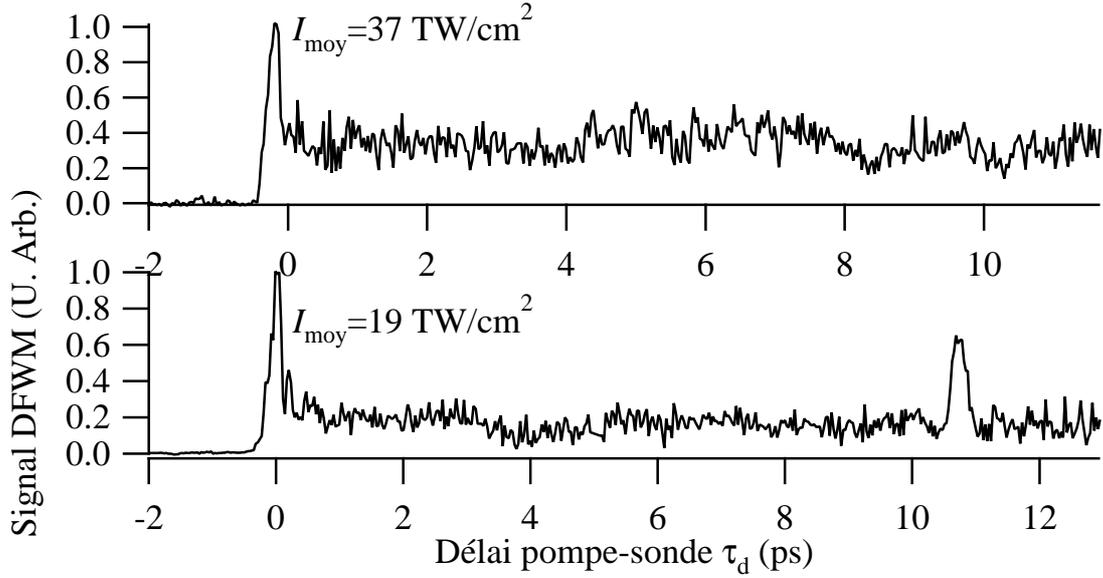


Fig. 3.18: Évolution du signal DFWM en fonction du délai pompe-sonde dans la configuration parallèle pour différents éclaircissements moyens : $I_{moy} = 19 \text{ TW/cm}^2$ et $I_{moy} = 37 \text{ TW/cm}^2$. Les conditions de température, de pression et de durée d'impulsion sont identiques à celles de la figure 3.17. Apparition d'un fond continu dû à l'ionisation des molécules et à la création d'un réseau d'indice supplémentaire lié à la densité électronique.

Localement, les éclaircissements dans le milieu sont en effet suffisants pour ioniser les molécules et la densité électronique produite suit alors le profil spatial de l'éclaircissement totale. L'indice de réfraction vu par la sonde est donc modifié et celle-ci est diffractée dans la même direction d'accord de phase que le signal de diffraction provenant du réseau d'alignement. Comme la durée de vie du plasma créé est longue (quelques nanosecondes), il apparaît un fond quasi constant dans le signal mesuré. Ce fond devient important lorsque l'éclaircissement sur le réseau approche l'éclaircissement de saturation de l'ionisation de CO_2 (estimée à 200 TW/cm^2 [101]). Il est alors suffisamment important pour masquer les transitoires d'alignement. Cette configuration expérimentale ne peut donc être utilisée lorsque l'ionisation est conséquente.

L'utilisation de deux impulsions pompes polarisées orthogonalement permet de s'affranchir du signal de diffraction provoqué par le plasma. Dans cette configuration de polarisation, il n'y a pas d'interférences optiques et l'éclaircissement est constant sur le réseau (hormis la dépendance gaussienne de l'amplitude des champs). Cependant, l'éclaircissement instantané (définie comme l'amplitude du champ au carré) lorsque le champ total est polarisé linéairement est deux fois

plus important que lorsqu'il est polarisé circulairement. Le processus d'ionisation étant fonction de l'éclairement instantané, la densité électronique suit cette quantité et un réseau d'indice est également créé. Les taux d'ionisation sont identiques sur les deux polarisations linéaires orthogonales et sur les deux polarisations circulaires droite et gauche, la périodicité du réseau d'indice lié au plasma est donc deux fois plus petite que la périodicité liée au réseau d'alignement. L'angle de diffraction est doublé et le signal de diffraction produit par le réseau électronique est séparé spatialement du signal diffracté par le réseau d'alignement.

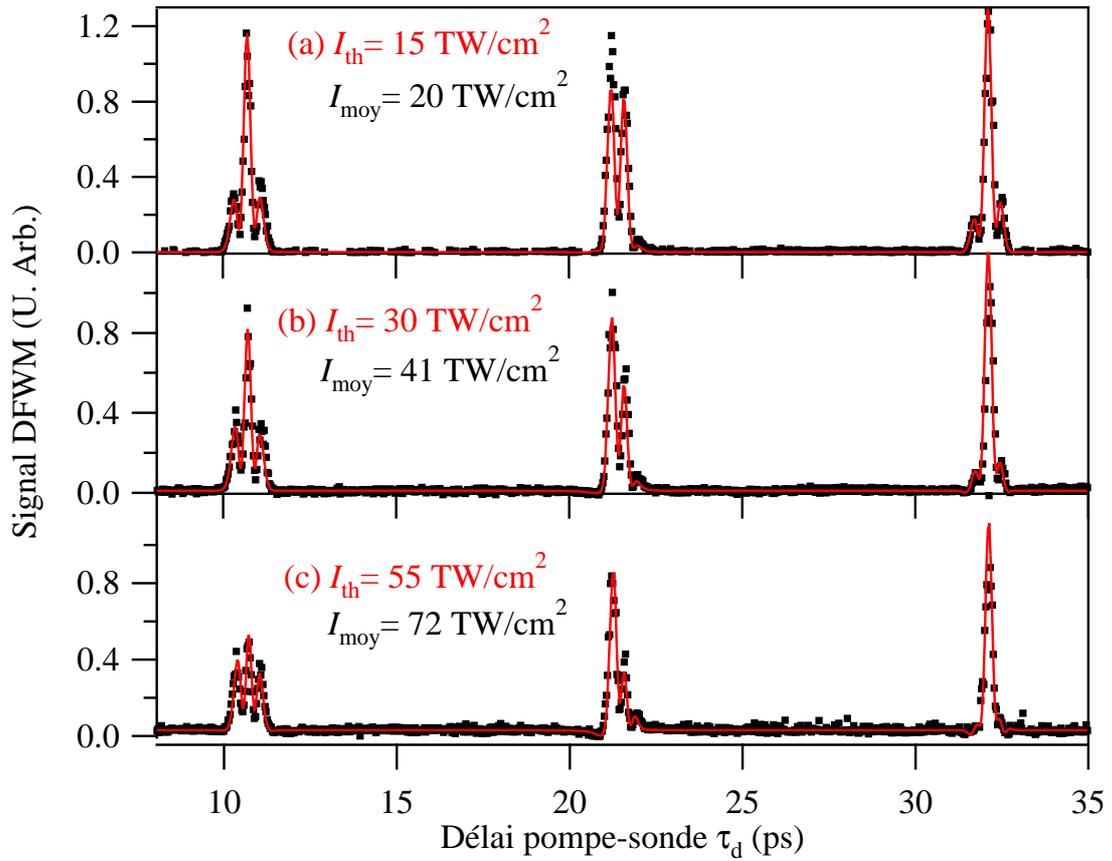


Fig. 3.19: Évolution du signal DFWM (points) en fonction du délai pompe-sonde dans la configuration de polarisations croisées, en cuve statique pour une pression de 33 mbar pour différents éclairements moyens : (a) $I_{moy} = 20 \text{ TW/cm}^2$, (b) $I_{moy} = 41 \text{ TW/cm}^2$, (c) $I_{moy} = 72 \text{ TW/cm}^2$. Trait plein : Simulations théoriques correspondantes : (a) $I_{th} = 15 \text{ TW/cm}^2$, (b) $I_{th} = 30 \text{ TW/cm}^2$, (c) $I_{th} = 55 \text{ TW/cm}^2$.

La figure 3.19 représente l'évolution du signal DFWM en fonction du délai pompe-sonde pour différents éclairements dans cette configuration de polarisation, en cuve statique pour

un gaz de molécules de CO_2 maintenu à une pression de 33 mbar et à $T=300$ K. Pour des éclaircements moyens par impulsion pompe allant jusqu'à $72 \text{ TW}/\text{cm}^2$, aucun signal pouvant provenir de l'ionisation des molécules n'est observé. Les signaux expérimentaux ont été simulés à partir de l'expression (3.50). L'évolution de la forme du signal avec l'éclaircissement est bien reproduite théoriquement. Les éclaircements effectifs utilisés dans la simulation sont proches des éclaircements moyens par impulsion. Là encore, le moyennage spatial sur les profils gaussiens des champs, d'une part, et sur le réseau d'indice, d'autre part, sont à l'origine de la faible valeur d'éclaircissement ajustée. La polarisation du champ total à l'intersection des deux faisceaux est modulée spatialement ce qui implique que le degré d'alignement $\langle \cos^2 \theta \rangle$ varie. Il est deux fois plus important lorsque le champ est polarisé linéairement que lorsque le champ est polarisé circulairement (*cf.* chapitre 2). Le moyennage spatial sur le réseau de polarisation introduit un facteur $1/2$ dans les éclaircements ajustés. En ajoutant le moyennage sur le profil gaussien des champs, ce qui revient aussi à diviser par deux les éclaircements, le signal doit finalement être simulé avec quatre fois moins d'éclaircissement que l'éclaircissement maximum sur le réseau, ce qui correspond à l'éclaircissement moyen de l'impulsion pompe.

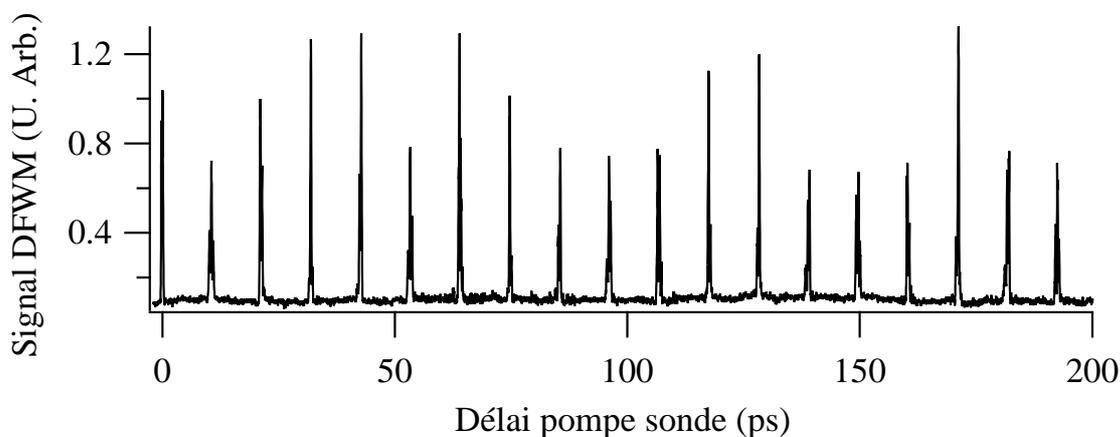


Fig. 3.20: Signal DFWM obtenu en polarisations croisées à une pression de 6 mBar pour un éclaircissement moyen par impulsion pompe de $40 \text{ TW}/\text{cm}^2$ et à température ambiante.

Dans cette configuration de polarisation, la détection est toujours réalisée sur fond noir ce qui confère à cette technique une meilleure sensibilité. Elle peut donc être utilisée pour mesurer l'alignement dans des milieux peu denses comme le montre la trace 3.20 qui a été relevée pour une pression de 6 mbar. D'autres expériences ont été réalisées dans un jet moléculaire de CO_2 . Les résultats sont présentés sur la figure 3.21. Le rapport signal sur bruit est important même

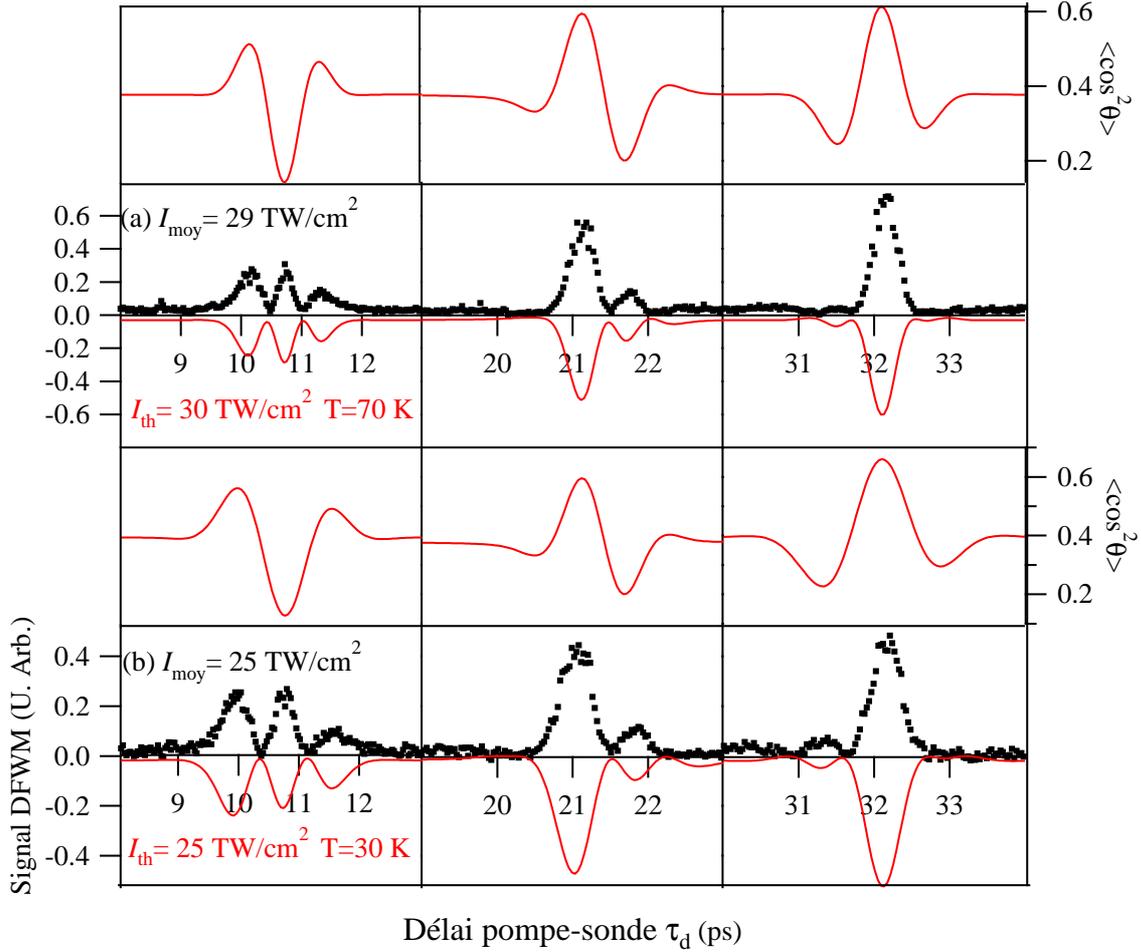


Fig. 3.21: Signal DFWM dans un jet moléculaire de CO_2 pour deux températures et deux éclaircements moyens différents : (a) $T=70$ K, $I_{\text{moy}}=29$ TW/cm^2 , (b) $T=30$ K, $I_{\text{moy}}=25$ TW/cm^2 . En inversé : simulation numérique du signal.

pour des températures rotationnelles effectives basses (de l'ordre de 30 K sur la figure 3.21 (b)). Les simulations sont en excellent accord avec les signaux expérimentaux. A cette température, la largeur temporelle des transitoires d'alignement est plus importante que la largeur obtenue à température ambiante. Elle passe de 1.5 ps à $T=296$ K sur le premier transitoire à 2.5 ps pour $T=30$ K. Il y a moins d'états peuplés initialement, le moyennage thermique fait intervenir un nombre plus faible d'états et les transitoires d'alignement sont par conséquent plus étendus temporellement. Nous avons tracé au dessus des traces expérimentales 3.21 les valeurs moyennes $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondantes. La valeur maximale d'alignement mesurée sur le troisième transitoire vaut 0.65.

Avantages et inconvénients de la méthode

La technique du mélange dégénéré à quatre ondes est très sensible à l'alignement moléculaire et permet une détection libre de l'ionisation des molécules et de la biréfringence résiduelle dans les optiques. De même que les deux techniques précédentes, c'est une technique non intrusive qui donne, après ajustement, une valeur quantitative de la quantité $\langle \cos^2 \theta \rangle$ caractéristique de l'alignement moléculaire. Cette technique présente néanmoins deux inconvénients. Premièrement, la prise en compte du volume d'interaction est assez délicate. L'éclairement est modulé spatialement sur le réseau et suit le profil spatial gaussien des champs. La simulation qui est réalisée utilise donc des éclairagements plus petits comparés aux éclairagements maximum vues par les molécules. La valeur $\langle \cos^2 \theta \rangle$ représente une valeur moyenne d'alignement sur tout le réseau. Deuxièmement, le recouvrement spatial et temporel des impulsions est plus difficile à régler puisque l'expérience nécessite trois impulsions.

3.4 Conclusion

L'alignement moléculaire induit par des impulsions laser intenses peut être sondé *via* de nombreuses techniques expérimentales, ces dernières ayant chacune leurs avantages et inconvénients. Ainsi, les techniques de photodissociation moléculaire ne sont sensibles qu'à de fort alignements, tandis que les techniques "tout optique" utilisées dans ce travail sont plus adaptées à la mesure de faible alignement induit dans des milieux denses. Le point commun entre les trois techniques "tout optique" réside dans l'utilisation d'une impulsion sonde de faible énergie qui permet de détecter l'alignement moléculaire tout en préservant le milieu après son passage. Chacune de ces méthodes présentent un intérêt particulier que ce soit dans sa simplicité d'utilisation, sa sensibilité ou encore sa réactivité vis-à-vis de l'ionisation, phénomène annexe à l'origine d'une diminution (saturation) de l'alignement ou d'un fond supplémentaire dans le signal mesuré. Celle qui possède le meilleur rapport signal sur bruit est le DFWM en polarisation croisée où aucun signal supplémentaire n'influence la mesure.

Il existe encore d'autres méthodes de mesure de l'alignement moléculaire qui n'ont pas été explicitées dans ce chapitre. Nous pouvons notamment citer l'expérience de Zamith et *coll.* [63] qui utilise une technique mono-coup dérivée de la technique de biréfringence. Les auteurs ont démontré qu'il était possible de mesurer l'alignement moléculaire sur un transitoire complet

en utilisant un seul tir laser. L'alignement a aussi été mesuré à partir de la génération de la 19^{ième} harmonique dans les molécules N₂ et O₂ [15] ou encore à partir de la diffraction d'un gaz d'électrons [114, 115].

Ces méthodes de mesure ont été testées principalement dans les molécules linéaires. Très peu d'expériences d'alignement ont été réalisées dans des molécules plus complexes comme les molécules asymétriques. L'objectif principal de cette thèse a été de démontrer la capacité des techniques "tout optique" à fournir une information sur l'alignement induit par une impulsion laser intense pour ce type de molécule. Les différents résultats obtenus ont été analysés et sont présentés dans le chapitre suivant.

4. ALIGNEMENT DE LA MOLÉCULE D'ÉTHYLÈNE PAR DES IMPULSIONS LASER FEMTOSECONDES

Ces dix dernières années, l'alignement induit par des impulsions laser a été étudié de façon intensive dans les molécules linéaires. De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été publiés décrivant les effets de température [47, 116], d'éclairement [54, 68], de durée d'impulsion [42, 50] ou bien de polarisation [67] sur l'alignement produit. Ces différentes recherches ont permis l'étude de phénomènes complexes dépendant de l'alignement des molécules comme l'ionisation moléculaire [1–3] ou la génération d'harmoniques [10–12, 19] en champ laser intense.

Peu de travaux ont été réalisés sur des molécules plus complexes, qu'elles soient symétriques ou asymétriques. Cependant, ces molécules ont un intérêt fondamental puisqu'elles représentent la majeure partie des molécules utilisées en chimie ou en physique. Il apparaît donc nécessaire de contrôler les mouvements de rotation de celles-ci. En 2000, Larsen et *coll.* [73] ont montré expérimentalement pour la première fois que les trois axes d'inertie d'une molécule asymétrique, en l'occurrence l'iodobenzène, pouvaient être alignés simultanément en régime adiabatique en utilisant une impulsion laser polarisée elliptiquement. Récemment, Underwood et *coll.* [117] ont testé numériquement différentes stratégies pour aligner, en régime soudain, les trois axes de la molécule d'éthylène. Ils ont notamment démontré que deux impulsions laser polarisées orthogonalement et convenablement séparées temporellement entraînaient un alignement tridimensionnel de la molécule. Cette stratégie a été utilisée expérimentalement par Lee et *coll.* [118] pour aligner les trois axes de la molécule SO_2 en régime non-adiabatique. D'autres études expérimentales d'alignement [66, 75, 76, 97] ont été réalisées dans les molécules asymétriques en utilisant cette fois des impulsions laser de courte durée polarisées linéairement. Ces différentes publications ont montré que l'interaction conduisait à un alignement quasi-périodique de l'axe le plus polarisable de la molécule.

Toutes les expériences citées précédemment ont été réalisées en utilisant des techniques de photodissociation moléculaire. Nous nous proposons ici d'étudier l'alignement d'une molécule

asymétrique, l'éthylène, en utilisant une des techniques "tout optique" décrite dans le chapitre précédent : la technique de polarisation. Dans un premier temps, nous allons calculer l'expression du signal pour un ensemble de molécules asymétriques. Nous présentons ensuite les résultats obtenus lorsque les impulsions utilisées sont de faible énergie. Dans ce régime d'éclairement, l'alignement est faible et l'analyse du signal observé nous a permis de déterminer précisément les constantes de rotation et de polarisabilité moléculaire de l'éthylène. Les expériences réalisées pour des éclaircements plus importants en cuve statique et en jet moléculaire sont ensuite exploitées, et nous montrons comment, à partir de cette technique, nous pouvons quantifier expérimentalement l'alignement induit par une impulsion laser intense polarisée linéairement. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous proposons une méthode qui permet de quantifier l'alignement 3-D induit par une impulsion brève polarisée elliptiquement.

4.1 Généralisation du signal aux molécules toupies asymétriques

4.1.1 Biréfringence induite

Nous rappelons que la technique de polarisation consiste à mesurer les modifications de l'état de polarisation de l'impulsion sonde en fonction du délai pompe-sonde. A chaque rephasage du paquet d'ondes rotationnel induit par la pompe, les axes moléculaires sont en effet alignés et le milieu devient anisotrope, ce qui se manifeste par une dépolariation du champ. Dans le chapitre 3.3.1, le signal a été calculé à partir de la biréfringence induite par l'impulsion pompe dans le milieu (3.8). Pour une molécule asymétrique, la biréfringence n'est plus strictement proportionnelle à la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Pour la déterminer, nous pouvons reprendre l'équation (3.2) qui permet de relier la variation d'indice au tenseur de polarisabilité moléculaire. En utilisant l'expression (A.14) qui permet de relier le tenseur de polarisabilité du repère du laboratoire au repère moléculaire pour les molécules toupies asymétriques, il vient alors :

$$n_{zz}^2(t) - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} [\bar{\alpha} + (\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle - 1/3)\Delta\alpha + \epsilon \langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle] \quad (4.1)$$

$$n_{yy}^2(t) - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} [\bar{\alpha} + (\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3)\Delta\alpha + \epsilon \langle \cos^2 \theta_{yY} \rangle] \quad (4.2)$$

avec $\Delta\alpha = (\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX})$, $\bar{\alpha} = (2\alpha_{XX} + \alpha_{ZZ})/3$ et $\epsilon = (\alpha_{YY} - \alpha_{XX})$. ρ et ϵ_0 ont respectivement été définis dans le chapitre 2 comme étant la densité du milieu et la permittivité du vide. En

exprimant les cosinus directeurs en fonction des trois angles d'Euler définis dans le paragraphe 2.2, les indices s'écrivent

$$n_{zz}^2(t) - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} [\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3) + \epsilon \langle \sin^2 \theta \sin^2 \chi \rangle] \quad (4.3)$$

$$n_{yy}^2(t) - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} \left[\bar{\alpha} - \frac{\Delta\alpha}{2} (\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3) - \frac{\epsilon}{2} (1 - \langle \sin^2 \theta \sin^2 \chi \rangle) \right] \quad (4.4)$$

où nous avons moyenné les termes $\langle \sin^2 \phi \rangle$ et $\langle \cos^2 \phi \rangle$ à 1/2 étant donné que l'interaction est indépendante de l'angle ϕ . En utilisant ces deux dernières relations, la biréfringence se met sous la forme

$$\Delta n(t) = n_{zz}(t) - n_{yy}(t) \simeq \frac{3\rho}{4n_0\epsilon_0} [\langle \Psi(t) | \Delta\alpha(\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) + \epsilon(\sin^2 \theta \sin^2 \chi - \frac{1}{3}) | \Psi(t) \rangle] \quad (4.5)$$

où $|\Psi(t)\rangle$ représente le vecteur d'état de la molécule après interaction avec l'impulsion pompe évalué par résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (*cf.* chapitre 2). Si $\alpha_{XX} = \alpha_{YY}$, l'expression (4.5) est identique à l'expression de la biréfringence (3.5) pour un gaz de molécules linéaires. Pour les molécules asymétriques, $\alpha_{XX} \neq \alpha_{YY}$ et un terme supplémentaire émerge dans le signal $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle = \langle \sin^2 \theta \sin^2 \chi \rangle$. Ce terme caractérise l'alignement de l'axe Y moléculaire (axe perpendiculaire au plan moléculaire) dans la direction de polarisation du champ z . Cependant, la molécule d'éthylène est faiblement asymétrique ce qui implique $\epsilon \ll \Delta\alpha$. L'expression de la biréfringence (4.5) peut alors être approximée à

$$\Delta n(t) \simeq \frac{3\rho}{4n_0\epsilon_0} [\langle \Psi(t) | \Delta\alpha(\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) | \Psi(t) \rangle]. \quad (4.6)$$

Le signal mesuré est donc quasiment identique à celui des molécules linéaires. Chaque transitoire observé expérimentalement peut être attribué à un alignement de la double liaison carbone de la molécule dans la direction de polarisation du champ électrique ou à la délocalisation planaire de cette double liaison dans le plan perpendiculaire au champ.

4.1.2 Signal en régime perturbatif

Une solution approchée de la biréfringence existe lorsque les champs utilisés sont faibles. Pour les molécules linéaires, nous avons démontré qu'il était proportionnel à la somme des sinus aux fréquences de transition Raman (3.6). Une expression similaire existe pour les molécules asymétriques [119]. Le signal de dépolarisation après un analyseur en détection hétérodyne peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto \mathcal{E}_{pr}^2 \mathcal{E}_p^2 \sum_{i,f} S_{if}(\nu_{if}) e^{(-\Gamma_{if}\tau_d - a_{if})} \sin(2\pi c\nu_{if}\tau_d - b_{if}) \quad (4.7)$$

avec :

$$a_{if} = \sigma^2(4\pi^2 c^2 \nu_{if}^2 - \Gamma_{if}^2)/2 \text{ et } b_{if} = 2\pi c \nu_{if}^2 \Gamma_{if} \sigma^2 \simeq 0. \quad (4.8)$$

Dans l'expression (4.7), Γ_{if} et ν_{if} représente respectivement la largeur spectrale et le nombre d'onde de la transition et σ est la demi-largeur temporelle à $1/e$ des impulsions en champ. \mathcal{E}_{pr} et \mathcal{E}_p sont respectivement les amplitudes des champs sonde et pompe. Le terme $e^{(-\Gamma_{if}\tau_d)}$ rend compte des collisions et induit une décroissance exponentielle du signal. S_{if} représente l'intensité de la transition et s'exprime sous la forme :

$$S_{if}(\nu_{if}) = (g_i e^{-E_i/(k_b T)} - g_f e^{-E_f/(k_b T)}) \sum_{M_i, M_f} |\langle i | \alpha_{zz} | f \rangle|^2. \quad (4.9)$$

Pour un grand nombre d'états rotationnels couplés, la superposition des composantes sinusoïdales dans l'expression (4.7) conduit à des rephasages temporels partiels quasi-périodiques très localisés. Lorsque les différentes fréquences sont en phases, $I_{sig}(\tau_d)$ est non nul et il apparaît alors une récurrence, ou un transitoire d'alignement très faible, dans le signal. Contrairement à une molécule linéaire, la molécule d'éthylène possède une sous-structure d'énergie non diagonale en K ce qui entraîne une multitude de transitions vérifiant les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ et $\Delta K = 0, \pm 2$. A chaque type de transition correspond alors une période de rephasage particulière.

En prenant la partie imaginaire de la transformée de Fourier de l'expression (4.7), nous déterminons le spectre Raman de dépolarisation usuel du niveau électronique et vibrationnel de base de la molécule. Nous montrons en effet que :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{sig}(\nu) &= \text{Im}[TF(\mathcal{I}_{sig}(\tau_d))] \propto \epsilon_{pr}^2 \epsilon_{pu}^2 \sum_{i,f} S_{if}(\nu_{if}) e^{(-a_{if})} \\ &\times \left[\frac{\Gamma_{if}}{\Gamma_{if}^2 + 4\pi^2 c^2 (\nu_{if} + \nu)^2} - \frac{\Gamma_{if}}{\Gamma_{if}^2 + 4\pi^2 c^2 (\nu_{if} - \nu)^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

où les deux termes entre crochet correspondent à des lorentziennes centrées sur les raies Raman ν_{if} et de largeur Γ_{if} . Une analyse du signal dans le domaine fréquentiel permet une détermination précise des constantes de rotation *via* un ajustement des raies observées. L'analyse de l'intensité des raies permet de plus la détermination des éléments de la polarisabilité moléculaire.

4.2 Étude en champ faible : spectre de rotation pure de la molécule d'éthylène

4.2.1 Montage et protocole expérimental

Nous avons procédé à une première étude expérimentale avec des champs relativement faibles afin d'étudier le spectre de rotation de la molécule. Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé dans le paragraphe 3.3.2 pour étudier l'alignement de la molécule CO_2 . Brièvement, les impulsions sont délivrées à partir d'un laser Ti :Sa cadencé à 1 kHz et ont une largeur temporelle de 100 fs (*cf.* annexe D). Les impulsions pompe et sonde sont atténuées respectivement à 30 μJ et 5 μJ afin de rester en régime perturbatif. Les impulsions sont focalisées par une lentille de 300 mm de focale dans une cuve contenant un gaz d'éthylène placée entre deux polariseurs croisés et le signal de polarisation en sortie d'analyseur est collecté à l'aide d'un photomultiplicateur.

Pour obtenir le spectre Raman de la molécule d'éthylène, il est nécessaire de se placer en détection hétérodyne. En détection homodyne, le signal temporel est en effet proportionnel au carré de la somme des sinus des fréquences de transition et la transformée de Fourier du signal fait alors apparaître des combinaisons de fréquences Raman. Une lame biréfringente a donc été placée sur le trajet de l'impulsion sonde juste avant qu'elle atteigne le second polariseur. Le passage de l'impulsion sonde dans la lame crée un oscillateur local \vec{E}_{loc} en phase avec le signal. Deux traces ont ensuite été collectées, la première avec un oscillateur local positif et la deuxième avec un oscillateur local de même amplitude mais de signe opposé. La soustraction des deux signaux observés donne alors le signal hétérodyne pur désiré (4.7). Les résultats sont présentés dans le paragraphe qui suit. Une analyse du signal est donnée aussi bien dans le domaine temporel que dans le domaine spectral.

4.2.2 Spectre résolu en temps de la molécule d'éthylène

Les expériences ont été réalisées en cuve statique, pour différentes températures et pressions de gaz. Un exemple de signal expérimental obtenu à 293 K et à une pression de 250 mbar est représenté sur la figure 4.1. Au délai zéro, lorsque les deux impulsions se recouvrent temporellement, une forte biréfringence est observée, qui est due à la réponse rotationnelle retardée du milieu et à l'effet Kerr électronique instantané. Les structures temporelles observées à des

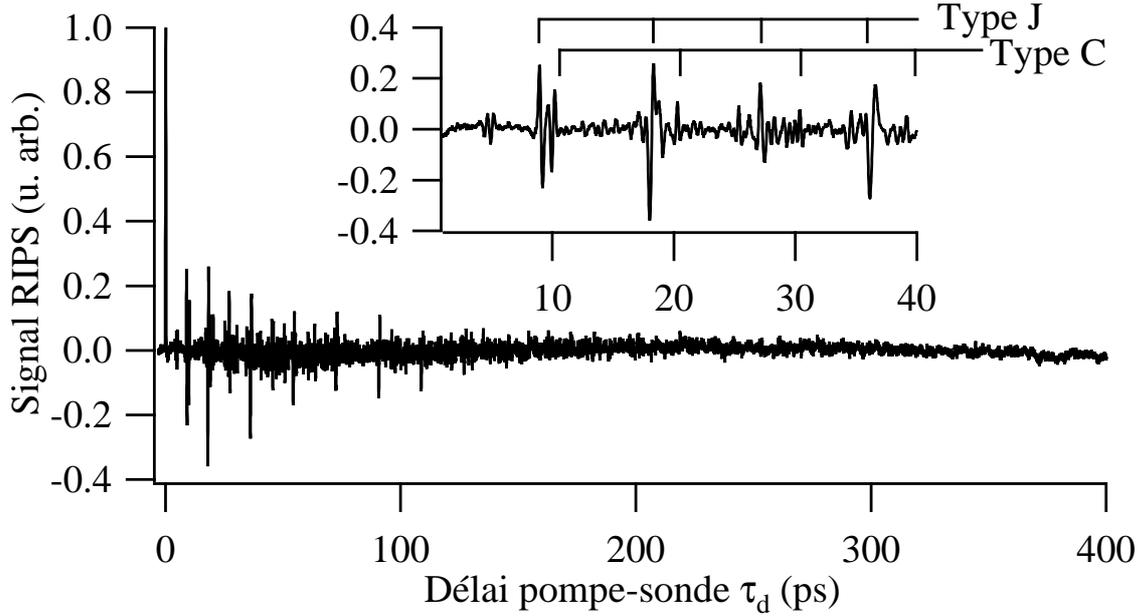


Fig. 4.1: Trace temporelle résultant de l'interaction entre un gaz de molécules d'éthylène maintenu à une pression de 250 mbar et une impulsion de durée 100 fs. Les premiers transitoires de type J et C observés sont donnés dans l'insert.

délais plus importants reflètent les interférences entre les différentes voies d'excitation. A chaque transitoire correspond un rephasage partiel du paquet d'ondes rotationnel initié par l'impulsion pompe. Pour une molécule asymétrique comme l'éthylène, divers types de transitoires apparaissent, ce qui mène à la structure temporelle complexe qui est observée. Pour les molécules linéaires, nous avons vu dans le chapitre 3.3.1 que le signal était composé d'un seul type de transitoire régulièrement espacé. Pour ces molécules, les fréquences de transitions sont toutes proportionnelles au nombre quantique J (si on exclut la distorsion centrifuge) et l'interaction conduit uniquement à des transitions vérifiant $\Delta J = 0, \pm 2$. Pour les molécules asymétriques, les transitions vérifiant $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0$ conduisent à des récurrences communément appelées de type J espacées d'une période $1/2c(B + C) = 9.1 \text{ ps}^1$, et les transitions vérifiant $\Delta J = 0, \pm 2, \Delta K = \pm 2$ sont responsables de l'apparition de transitoires de type C espacés d'une période de $1/(4cC) = 10.06 \text{ ps}$ (voir l'insert fig. 4.1). Les autres récurrences ont une période beaucoup plus petite et sont responsables des variations rapides du signal. Nous pouvons notamment distinguer des transitoires de type A, caractérisés par une période $1/(4cA) = 1.71 \text{ ps}$.

¹ Les constantes de rotations sont exprimées en cm^{-1} et c est la vitesse de la lumière exprimée en cm.s^{-1} .

Origine des transitoires

Pour déterminer les périodes de rephasage correspondant aux différents transitoires observés expérimentalement, nous devons déterminer les fréquences de transition induites par l'impulsion pompe. Dans la limite des molécules proches des toupies symétriques "allongées" ($K_a \simeq K$) et pour des valeurs de J élevées, l'énergie rotationnelle peut être approximée à [120] :

$$E_{J,K_A} \simeq \frac{(B+C)}{2}J(J+1) + [A - \frac{(B+C)}{2}](K_A^2 + \frac{(C-B)}{8(2A-B-C)}F(J, K_A)) \quad (4.11)$$

où $F(J, K_A)$ est défini par :

$$F(J, K_A) = 2J(J+1) - 3K_A^2 + \frac{J^2(J+1)^2}{K_A^2 - 1}. \quad (4.12)$$

Les fréquences de transitions intervenant dans les récurrences de type J sont calculées à partir de ces deux expressions. Nous trouvons

$$\nu_{\Delta J=2, \Delta K_A=0} \simeq c(2J+3)[2\bar{B}_p + \frac{b_p^2}{2}(A - \bar{B}_p)\{1 + \frac{(J+1)^2 + (J+2)}{K_A^2 - 1}\}], \quad (4.13)$$

$$\nu_{\Delta J=1, \Delta K_A=0} \simeq c(J+1)[2\bar{B}_p + \frac{b_p^2}{2}(A - \bar{B}_p)\{1 + \frac{(J+1)^2}{K_A^2 - 1}\}]. \quad (4.14)$$

où nous avons posé :

$$\bar{B}_p = \frac{B+C}{2}, \quad b_p = \frac{C-B}{2A-B-C}. \quad (4.15)$$

La constante b_p caractérise le degré d'asymétrie de la molécule. Lorsque b_p tend vers 0, la molécule est symétrique "allongée" et lorsque b_p tend vers -1, la molécule est symétrique "aplatie". Dans le cas de la molécule d'éthylène, la constante de rotation B est très proche de C et b_p est alors égale à -0.022. Dans les deux expressions (4.13) et (4.14), les termes proportionnels à b_p peuvent donc être négligés, ce qui donne les expressions suivantes pour les fréquences de transition :

$$\nu_{\Delta J=2, \Delta K_A=0} \simeq c(B+C)(2J+3), \quad (4.16)$$

$$\nu_{\Delta J=1, \Delta K_A=0} \simeq c(B+C)(J+1). \quad (4.17)$$

Le rephasage de ces différentes fréquences conduit à des récurrences d'alignement espacées d'une période $T_{\Delta J=1} = 1/c(B+C)$ et $T_{\Delta J=2} = 1/2c(B+C)$. Les transitions $\Delta J = 1$ n'interviennent qu'un transitoire sur deux ce qui explique notamment pourquoi le deuxième transitoire de type J est plus important que le premier sur la figure 4.1.

L'expression (4.11) montre que pour des J grands et des $K_A \rightarrow J$, il apparaît des transitoires de type A espacés d'une période $T = 1/(4A)$. En effet, les fréquences de transitions

correspondant aux règles de sélection $\Delta J = 2$, $\Delta K = \Delta K_A = 2$ dans cette limite sont les suivantes :

$$\nu_{J+2,J,\Delta K_A=2} = c4A(K_A + 1) + [2(J - K_A) + 1][2\bar{B}_p + (A - \bar{B}_p)\frac{b_p}{2}] + (A - \bar{B}_p)\frac{b_p}{2}g(J, K_A) \quad (4.18)$$

où $g(J, K_A)$ est une fonction complexe qui dépend de J et de K_A . Si la molécule est proche d'une toupie symétrique, alors le terme qui prédomine dans l'expression (4.18) est $4A(K_A + 1)$, ce qui correspond à une période de rephasage $T = 1/(4A)$. Expérimentalement, ces transitoires sont beaucoup plus faibles que les transitoires de type J ou de type C. A température ambiante, les états les plus peuplés vérifient $K_A \rightarrow 0$ et $K_C \rightarrow J$. Cependant, les transitoires de type A sont obtenus uniquement dans la limite $K_A \rightarrow J$, ils sont donc peu peuplés à cette température et sont peu représentés dans le signal.

Les transitoires de type C sont normalement définis dans la limite où la molécule approche une toupie symétrique "aplatie" [120]. Le fait d'observer expérimentalement des transitoires de type C dans l'éthylène, qui est une molécule proche d'une toupie "allongée", provient des niveaux d'énergie de la molécule. Il existe en effet des niveaux d'énergie pour lesquels la molécule est plus proche d'une toupie symétrique "aplatie" qu'une toupie symétrique "allongée". Ces niveaux correspondent à la limite J élevé et $K_C \rightarrow J$. Ce sont les niveaux les plus bas en énergie pour un J donné. Dans cette limite, les fréquences intervenant dans les transitions $\Delta J = 2$ et $\Delta K = \Delta K_C = 2$ sont alors données par [120] :

$$\nu_{J+2,J,\Delta K_C=2} = 4C(K_C + 1) + [2(J - K_C) + 1][2\bar{B}_o + (A - \bar{B}_o)\frac{b_o}{2}] + (A - \bar{B}_o)\frac{b_o}{2}g(J, K_C) \quad (4.19)$$

avec

$$\bar{B}_o = \frac{A + B}{2}, \quad b_o = \frac{A - B}{2C - A - B}. \quad (4.20)$$

De même que pour les transitoires de type A, le rephasage de toutes ces fréquences induit des récurrences d'alignement espacées d'une période $T_C = 1/(4C)$.

Le signal temporel est donc composé de nombreuses périodes correspondant chacune à des transitoires bien définis, dont principalement les transitoires de type A, de type C et de type J. En toute rigueur, ces périodes dépendent de b_p et des nombres quantiques J et K . A cause de cette dépendance, le paquet d'ondes ne se rephase que partiellement ce qui se traduit par une rapide décroissance du signal dans le temps que nous observons expérimentalement sur la figure 4.1.

La figure 4.2 présente un zoom de la trace expérimentale relevée. Celle-ci a été simulée en utilisant l'expression (4.7). L'accord entre l'expérience et la théorie est remarquable. Afin de simuler le signal, les intensités Raman et les fréquences de transition utilisées pour le calcul ont été déterminées par un ajustement du spectre fréquentiel théorique (4.10) sur le spectre expérimental obtenu après transformée de Fourier de la trace figure 4.1. Il est à noter qu'un ajustement direct de la trace temporelle n'est pas simple à réaliser car à chaque type de transitoires sont assignées des fréquences de transitions particulières, ce qui oblige de toute façon à travailler dans le domaine fréquentiel.

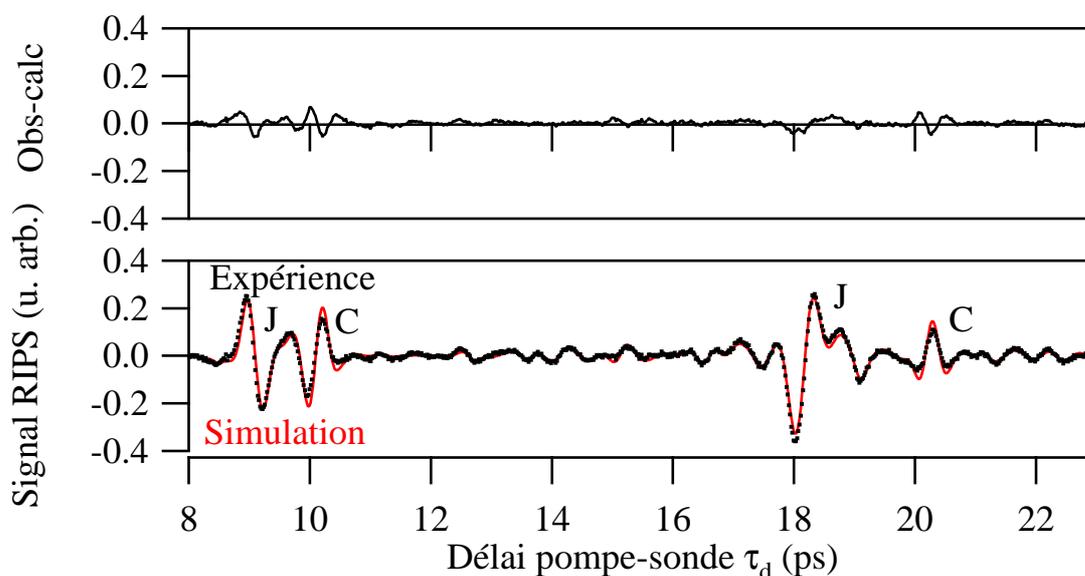


Fig. 4.2: Simulation des deux premiers transitoires de type J et de type C dans l'éthylène (trait plein) et comparaison avec l'expérience (pointillé). Au-dessus : différence entre le signal mesuré et le signal simulé.

4.2.3 Spectre de rotation pure de la molécule d'éthylène

Le spectre déterminé à partir de la transformée de Fourier du signal est représenté sur la figure 4.3. La résolution spectrale déduite à partir d'un balayage temporel de 400 ps est estimée aux alentours de 0.083 cm^{-1} . Une impulsion de 100 fs permet d'exciter efficacement une largeur de spectre de $150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est largement suffisant pour étudier le spectre de rotation de la molécule d'éthylène à température ambiante. Le pas temporel utilisé dans l'expérience vaut 30 fs ce qui correspond à une fréquence d'échantillonnage aux alentours de 1100 cm^{-1} . Elle est

plus de 4 fois supérieure à la largeur de spectre et ne perturbe donc pas le signal. Il est à noter que la variation lente du fond continu, qui provient des instabilités du laser d'une part, et à la soustraction entre les deux signaux obtenus avec des oscillateurs locaux opposés, d'autre part, n'affecte pas les résultats puisqu'elle contribue seulement aux faibles fréquences du spectre.

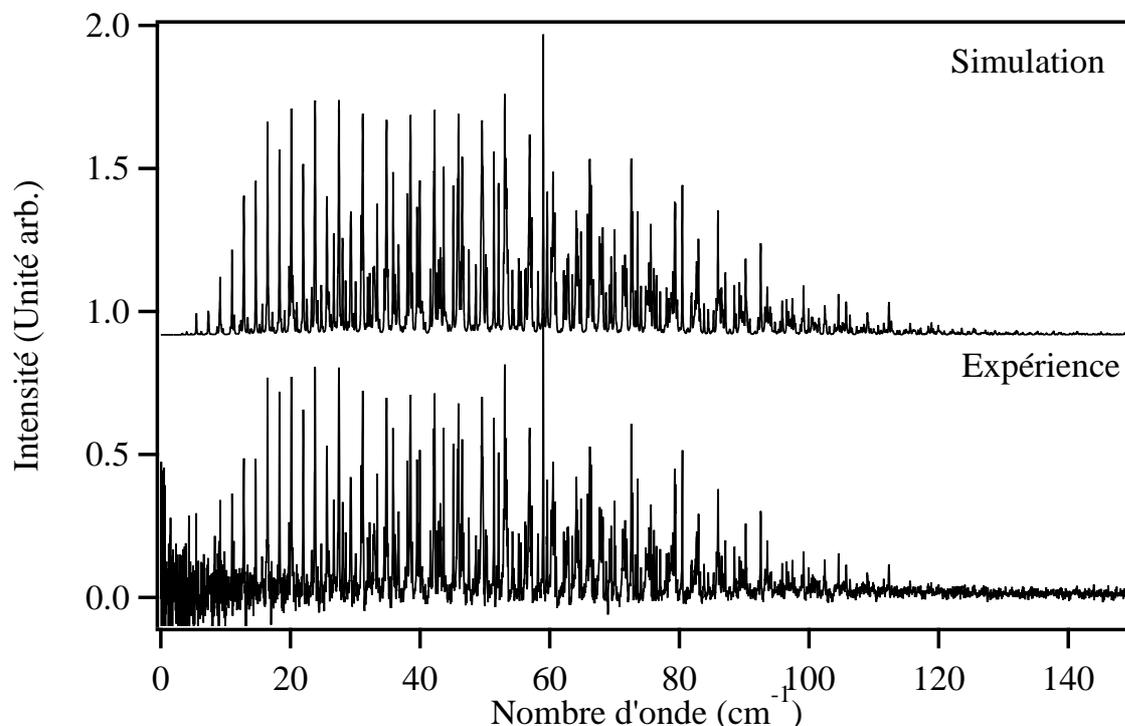


Fig. 4.3: Partie imaginaire de la transformée de Fourier de la trace temporelle relevée dans l'éthylène à température ambiante et à une pression de 250 mbar. Au-dessus : Simulation du spectre de rotation de la molécule d'éthylène après ajustement sur la trace expérimentale.

Afin d'analyser précisément le spectre expérimental, un modèle tensoriel décrit dans la référence [119] a été utilisé. Ce modèle a été développé par Vincent Boudon et Willfried Raballand. Le spectre théorique est calculé à l'aide d'un formalisme adapté à la chaîne de groupe $O_3 \supset D_{2h}$. La molécule d'éthylène appartient en effet au groupe D_{2h} puisqu'elle possède trois axes C_2 de symétrie et un centre d'inversion I . Dans ce formalisme, le hamiltonien dans le niveau vibrationnel de base est écrit sous la forme d'opérateurs rotationnels symétrisés dans le groupe :

$$H_{rot} = \sum_{\Omega, K_r, n_r} t^{\Omega(K_r, n_r, A_g)} \beta R^{\Omega(K_r, n_r, A_g)} \quad (4.21)$$

où R^Ω sont des opérateurs rotationnels construits à partir de combinaison polynomiale des

opérateurs moment cinétique J_X, J_Y, J_Z . Ω représente l'ordre dans le développement en série des composantes du moment cinétique. Les coefficients $t^{\Omega(K_{rg}, n_r A_g)}$ sont les paramètres ajustables. Ces paramètres sont des combinaisons linéaires des constantes de rotation de la molécule A, B et C et de plusieurs autres constantes qui interviennent lorsque l'on fait un développement plus poussé du hamiltonien rotationnel (dans notre cas jusqu'à l'ordre 4) [119, 121]. K_g est le rang dans le groupe $O(3)$. g indique la parité, n_r est un index de multiplicité et β une constante égale à $(-\sqrt{3}/4)^{\Omega/2}$. L'ajustement théorique du spectre expérimental nécessite de calculer les intensités des raies Raman. La composante α_{zz} du tenseur de polarisabilité a pour cela été exprimée sous la forme :

$$\alpha_{zz} = \sum_{L, n_L} \alpha^{(L_g, n_L A_g)} C^{(L_g, n_L A_g)} \quad (4.22)$$

où $C^{(L_g, n_L A_g)}$ est le tenseur des cosinus directeurs ($L=0,2$) reliant le repère moléculaire au repère du laboratoire et $\alpha^{(L_g, n_L A_g)}$ sont les paramètres reliés aux composantes de la polarisabilité exprimées dans le repère moléculaire :

$$\alpha^{(0_g, 0A_g)} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}), \quad (4.23)$$

$$\alpha^{(2_g, 0A_g)} = -\frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha_{YY} + \alpha_{ZZ} - 2\alpha_{XX}), \quad (4.24)$$

$$\alpha^{(2_g, 1A_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{YY} - \alpha_{ZZ}). \quad (4.25)$$

Le calcul est effectué dans la représentation III^r : l'axe moléculaire X est attaché à la double liaison carbone de la molécule et l'axe Z est perpendiculaire au plan moléculaire. Le terme (4.23) correspond à la polarisabilité isotrope et les deux autres termes constituent la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité. Expérimentalement, le spectre Raman rotationnel ne fait intervenir que les composantes anisotropes du tenseur de polarisabilité, la partie isotrope ne peut donc pas être déterminée.

Ce formalisme a été utilisé pour déterminer le spectre et l'ajuster ensuite sur les spectres expérimentaux relevés à 293 K pour une pression de 250 mbar et à 373 K pour une pression de 400 mbar. 170 transitions jusqu'à $J=33$ ont été assignées ce qui a permis d'ajuster 5 paramètres du hamiltonien rotationnel avec une déviation standard de 0.017 cm^{-1} . Les constantes de rotation déterminées sont données dans le tableau 4.1.

Partant de valeurs ab-initio pour les valeurs de polarisabilité moléculaire [122], un ajustement des intensités en utilisant 41 raies isolées (jusqu'à $J=22$) a donné les valeurs suivantes pour les polarisabilités moléculaires $\alpha_{XX} = 5.022 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{YY} = 3.63 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{ZZ} = 3.25 \text{ \AA}^3$.

Constantes	Valeur (cm^{-1})
A	4.864
B	1.001
C	0.828

Tab. 4.1: Constantes de rotation de l'éthylène déterminées à partir de l'ajustement du spectre expérimental.

Il est à noter que l'ajustement a nécessité un autre paramètre. Nous n'avons pas mesuré précisément la largeur spectrale des impulsions. Ce facteur a une influence non négligeable sur les intensités calculées. Pour le prendre en compte, différents ajustements ont été effectués pour différentes valeurs de durée d'impulsion. En traçant la déviation standard (rms) en fonction de la durée et en ajustant le profil de la courbe avec un polynôme d'ordre 3, nous avons trouvé un minimum correspondant à une largeur totale à mi-hauteur de 113 fs. La déviation standard pour cette durée d'impulsion est égale à 7.2 %.

La figure 4.4 montre la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique après ajustement. Dans le domaine fréquentiel, un très bon accord théorie-expérience est observé.

Cette technique permet de déterminer de manière précise les constantes de rotation ainsi que les éléments de la polarisabilité moléculaire de la molécule d'éthylène. Dans le cas d'une molécule toupie asymétrique comme l'éthylène, le signal est plus complexe que dans le cas des molécules linéaires. Pour ces dernières, le signal est composé seulement d'un seul type de récurrence espacée d'une période $T = \pi\hbar/B$ alors que pour les molécules asymétriques, il existe différents types de récurrence, dont principalement les transitoires de type J, C et A.

4.3 Étude en champ fort : Alignement moléculaire

4.3.1 Résultats à température ambiante : évolution avec l'éclairement

Les expériences ont été réalisées dans la même configuration expérimentale que précédemment. La pression du gaz a été maintenue à 0.5 bar ce qui assure un bon rapport signal sur bruit tout en minimisant la diminution du signal due aux effets des collisions. La figure 4.5 montre le signal de biréfringence observé après que les molécules d'éthylène aient interagi avec

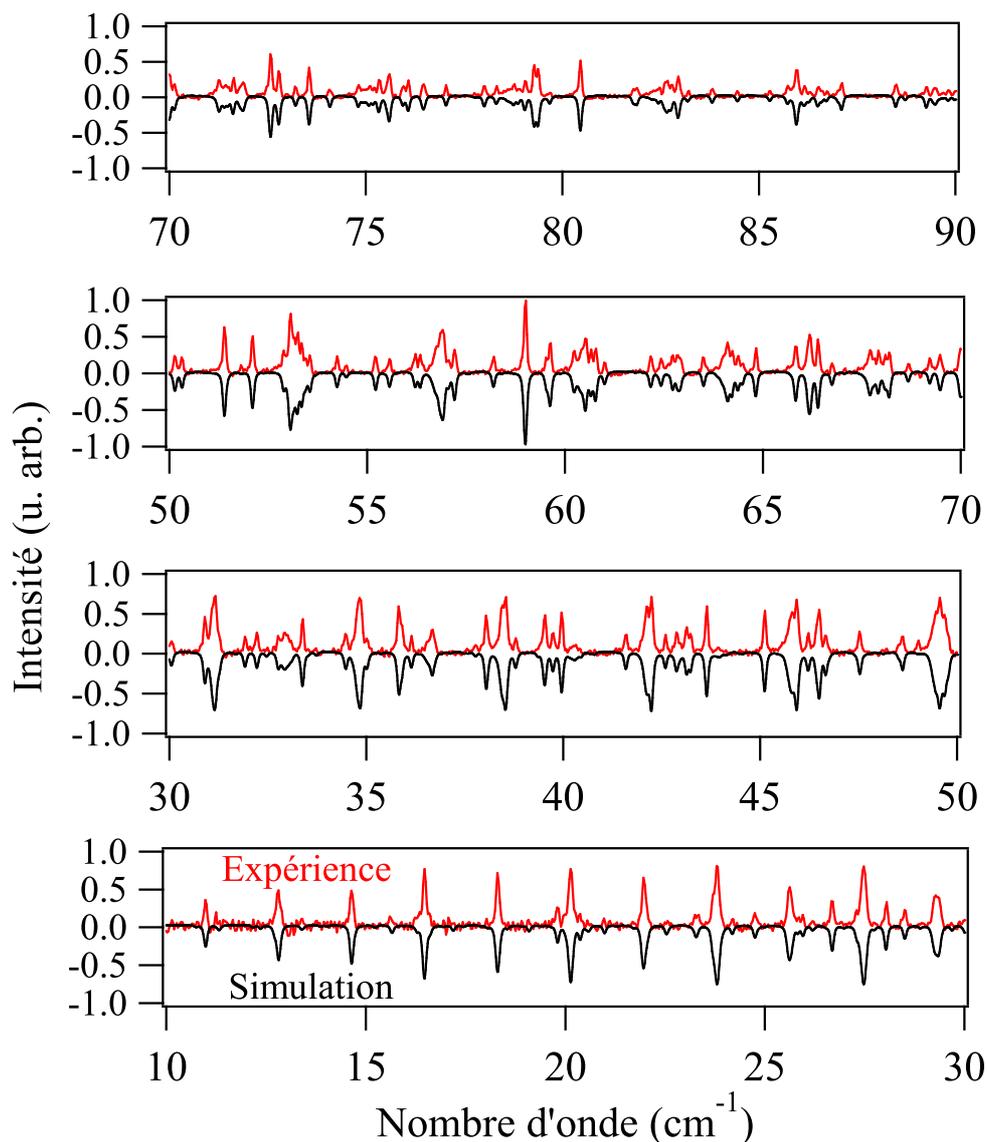


Fig. 4.4: Zoom du spectre expérimental de rotation pure de la molécule d'éthylène. En inversé : spectre théorique ajusté.

une impulsion pompe de faible éclairement (2 TW/cm^2). Nous sommes donc toujours en régime perturbatif. Cependant, la lame de phase qui permettait d'obtenir un signal hétérodyne dans l'étude en champ faible a été enlevée. Le signal est donc toujours positif car proportionnel à la biréfringence au carré. Nous distinguons toujours les transitoires de type J et de type C séparés respectivement d'une période $T_J \simeq 9.01 \text{ ps}$ et $T_C \simeq 10.06 \text{ ps}$. La courbe théorique déterminée

par simulation numérique de l'expression (4.6) après résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est montrée en inversé. Les paramètres moléculaires (constantes de rotation et polarisabilité) utilisés sont ceux qui ont été déterminés expérimentalement dans l'étude en champ faible. L'accord avec le signal expérimental est très bon.

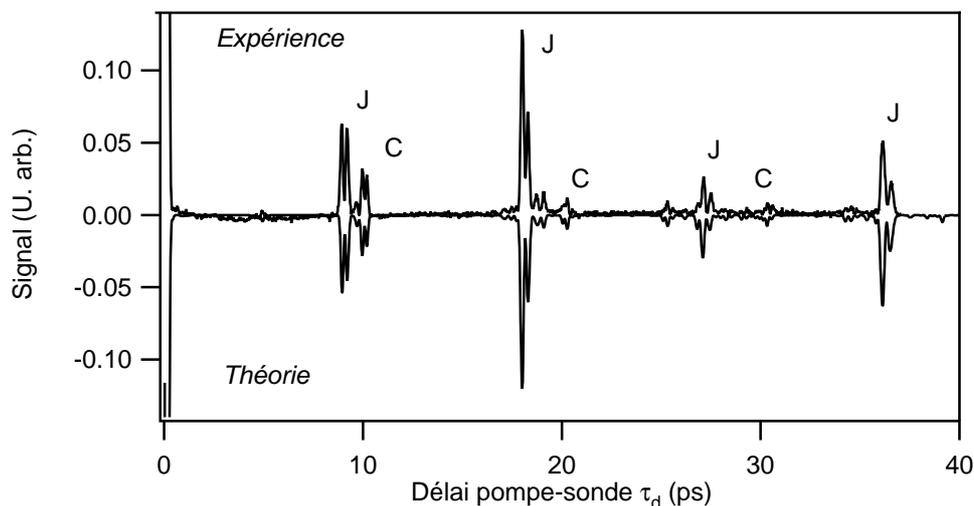


Fig. 4.5: Signal de biréfringence enregistré en fonction du délai pompe-sonde pour la molécule d'éthylène en cuve statique à une pression de 0.5 bar et à température ambiante. L'impulsion pompe a une durée de 100 fs et un éclairement moyen de 2 TW/cm². Les transitoires de type J et de type C sont indiqués. En inversé : Simulation numérique du signal.

Une déformation des récurrences d'alignement est observée avec l'augmentation de l'éclairement (*cf.* figure 4.6). En particulier, nous observons une nette modification du premier transitoire de type C vers 10.06 ps et du deuxième transitoire de type J vers 18.2 ps. Le pic central du premier transitoire de type C diminue par rapport aux deux pics latéraux et devient plus petit que les deux autres vers les 10 TW/cm². De même, le deuxième pic du deuxième transitoire de type J (au temps $t \approx 18$ ps) augmente avec l'éclairement jusqu'à devenir plus important que le premier pic vers 20 TW/cm². Ces modifications sont attribuées principalement à l'augmentation de l'alignement permanent qui conduit à un signal plus important lorsque l'axe Z moléculaire, c'est-à-dire la double liaison C=C, est aligné dans la direction de polarisation du champ ($\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$) comparé au cas où il est délocalisé ($\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$). L'évolution de l'amplitude des récurrences dans le signal vis-à-vis de l'éclairement nous permet de distinguer les pics d'alignement des pics de délocalisation planaire. Nous en déduisons que le premier

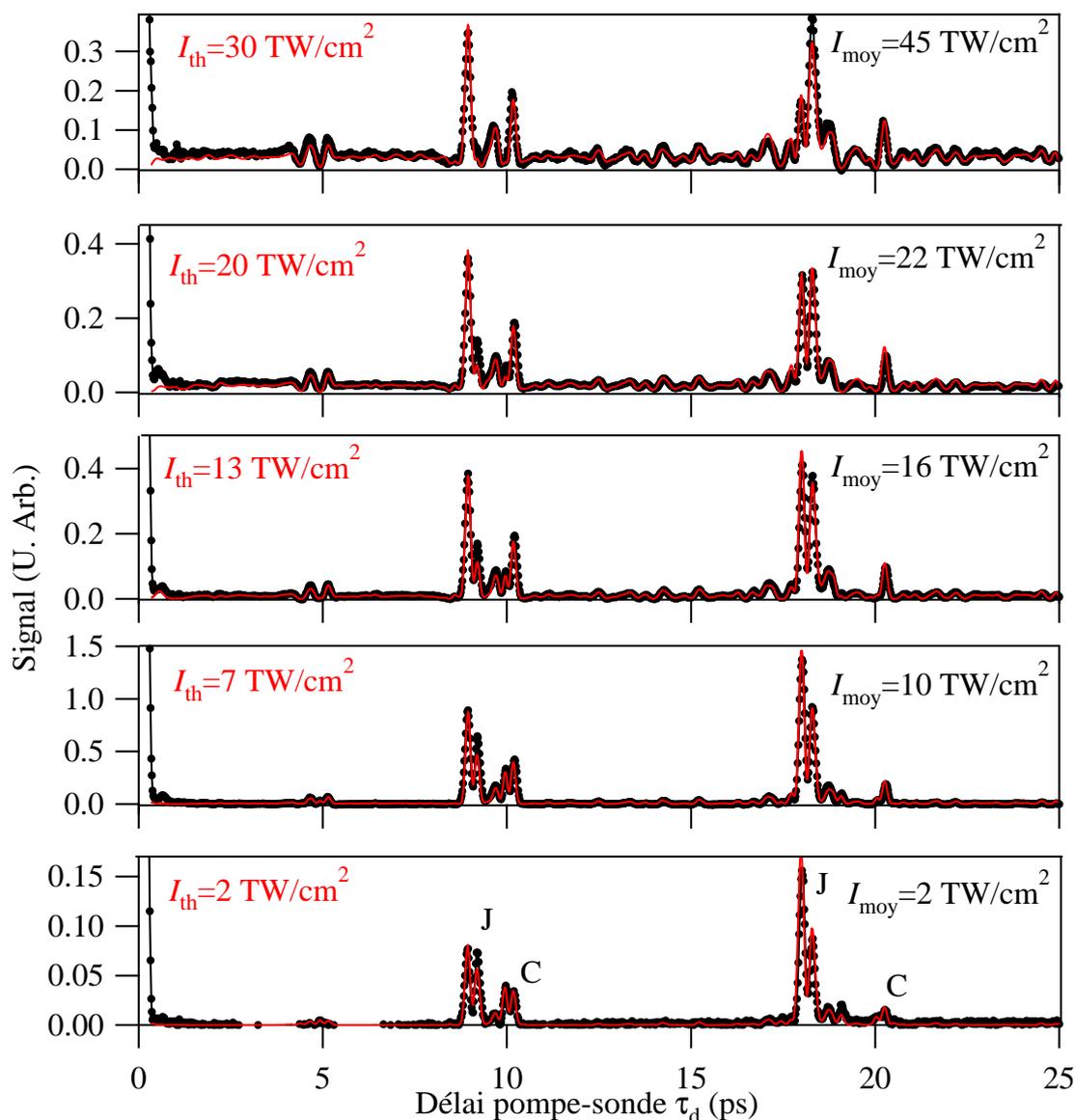


Fig. 4.6: Évolution du signal de biréfringence (points) pour la molécule d'éthylène en fonction du délai pompe-sonde pour différents éclairagements moyens à température ambiante. La pression vaut 0.5 bar et la durée d'impulsion est égale à 100 fs. Trait plein : Evolution théorique du signal de biréfringence. Les éclairagements théoriques I_{th} et moyens expérimentaux I_{moy} sont notés sur la figure.

transitoire de type J est composé d'un pic d'alignement de la double liaison carbone suivi d'un pic de délocalisation planaire et inversement pour le deuxième transitoire de type J. Pour le premier transitoire de type C, les deux pics latéraux augmentent avec l'éclairage comparé

au pic central, ce sont donc deux pics d'alignement et le pic central, un pic de délocalisation planaire.

Les modifications de la forme du signal avec l'éclairement sont aussi observées numériquement dans la simulation de l'expression (4.6) (*cf.* trait plein figure 4.6). Ces déformations ont été utilisées pour ajuster le signal théorique sur le signal expérimental afin d'obtenir la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$. La figure 4.7 montre l'évolution théorique de cette valeur moyenne aux éclairements utilisés pour simuler les signaux expérimentaux ainsi que la quantité $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)^2$. La forme temporelle de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est invariante avec l'éclairement, seule l'amplitude et la ligne de base de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ augmente. La modification de la forme des transitoires observée expérimentalement ne peut donc provenir que de l'augmentation de l'alignement permanent.

Comme déduit expérimentalement, le premier transitoire de type J est composé d'un pic d'alignement suivi d'un pic de délocalisation planaire de la double liaison C=C. La valeur maximale d'alignement mesurée expérimentalement à 45 TW/cm² vaut ici $\langle \cos^2 \theta \rangle_{max} = 0.375$. Cette faible valeur est principalement due à la température rotationnelle élevée du gaz (T= 296 K). A cette température, il y a plus de 1600 états (J,K) peuplés initialement qui sont dégénérés 2J+1 fois en M. En comparaison, la molécule linéaire CO₂ ne possède que 30 états J peuplés initialement à la même température, chaque état étant aussi dégénéré 2J+1 fois. Le moyennage thermique sur le nombre important d'états peuplés initialement entraîne qu'il y a un grand nombre de fréquences de transitions différentes dans le signal ce qui a pour effet de diminuer drastiquement la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$.

Nous pouvons observer expérimentalement et théoriquement une modulation rapide du signal qui augmente avec l'éclairement. Cette modulation est à l'origine de l'apparition de transitoires de type A de période $T_A = 1/(4cA)$ ps qui sont de plus en plus importants dans le signal au fur et à mesure que l'éclairement augmente. Par une succession de transitions Raman, l'impulsion peuple en effet des états assez élevés en énergie où le nombre quantique $\tau = K_A - K_C$ tend vers J , c'est-à-dire $K_A \approx J$. Nous avons vu dans le paragraphe 4.2.2 que les transitoires de type A sont définis pour J grand et $K_A \rightarrow J$. Ces transitions sont donc à l'origine des oscillations rapides observées.

L'expression (4.6) ne prend pas en compte le profil spatial gaussien des champs. Pour les molécules linéaires, nous avons démontré que les signaux expérimentaux devaient alors

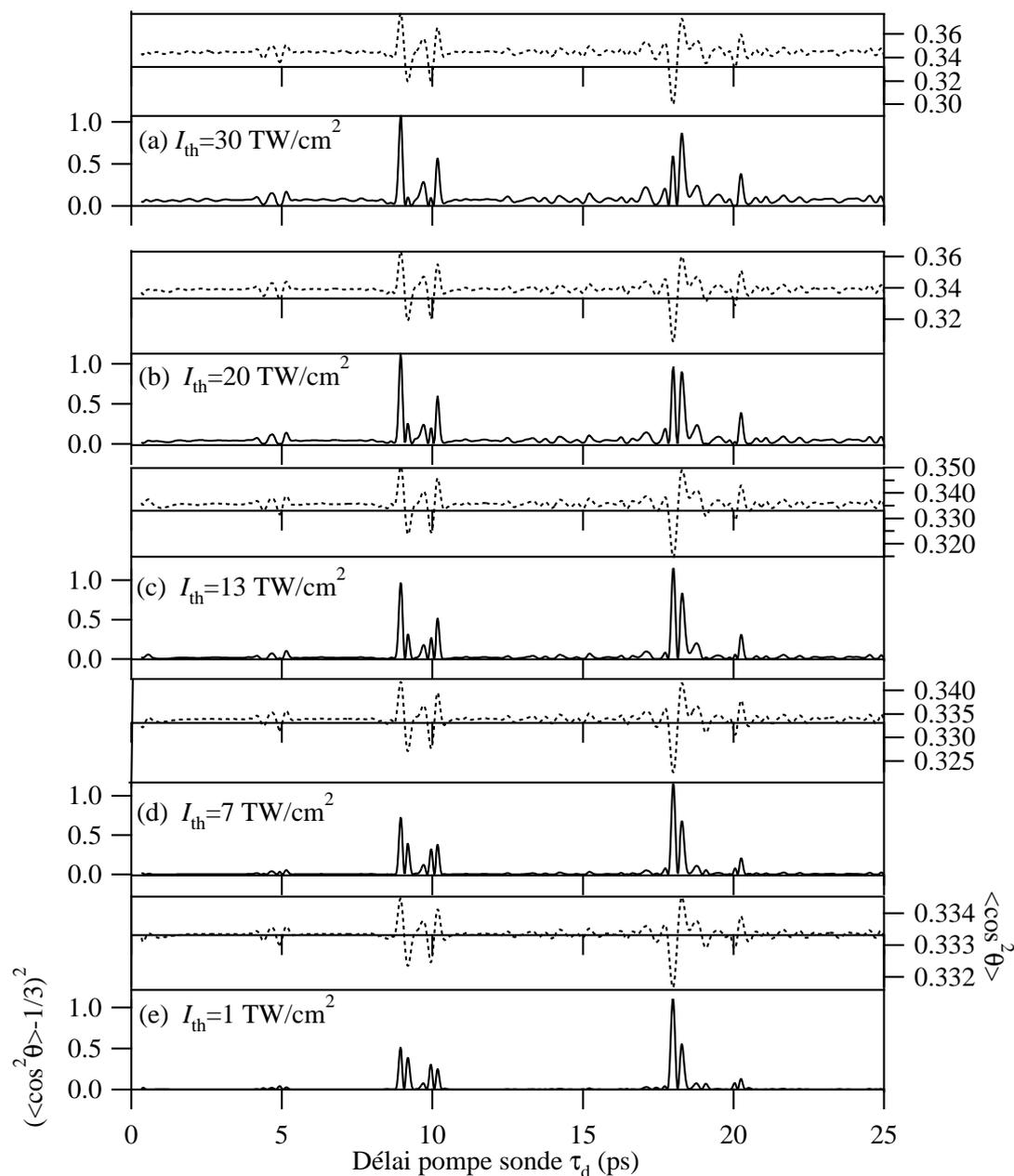


Fig. 4.7: Trait discontinu : Simulations numériques de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour la molécule d'éthylène exposée à une impulsion laser de 100 fs à température ambiante et pour différents éclaircissements. Trait plein : $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)^2$ normalisé à 1.

être simulés avec des éclaircissements effectifs proches des éclaircissements moyens expérimentaux. Pour la molécule d'éthylène, cette propriété est vérifiée pour des impulsions d'éclaircissement moyen inférieur ou égal à 30 TW/cm^2 . Pour des éclaircissements supérieurs, les éclaircissements

ajustés différent des éclairagements expérimentaux. Ce comportement est imputé à l'ionisation moléculaire qui conduit à la saturation expérimentale de la forme du signal. Les molécules qui sont ionisées ne peuvent plus en effet participer au signal d'alignement. Dans la littérature, différentes valeurs sont données pour l'éclairagement de saturation de l'ionisation de l'éthylène. Elle est comprise entre 70 TW/cm² [123,124] et 110 TW/cm² à 44 fs [125], ce qui correspond à un éclairagement moyen compris entre 35 TW/cm² et 55 TW/cm². Cette valeur est proche de l'éclairagement à laquelle nous observons une saturation de la forme du signal.

Un dernier point important concerne l'évolution des rapports d'amplitudes entre les transitoires de type J et les transitoires de type C avec l'éclairagement. Les transitoires de type C augmentent plus rapidement que les transitoires de type J, spécialement sur le second transitoire vers $t = 20.12$ ps sur la figure 4.6. Une augmentation de l'éclairagement favorise l'alignement (ou la délocalisation planaire) de la double liaison C=C sur ce type de transitoire. Nous pouvons expliquer ce phénomène en analysant numériquement le transfert de population produit par l'impulsion excitatrice. La figure 4.8 montre la différence de population engendrée par une impulsion de 12.5 TW/cm² à 50 K. Le champ laser transfère la population principalement vers les hautes valeurs de J dans la partie basse du spectre moléculaire correspondant aux états $|J, \tau \approx -J, M\rangle$. Les transitoires de type C correspondent justement aux transitions entre états où J est élevé et $\tau \approx -K_C \approx -J$ [120]. Si, de plus, nous considérons le moment cinétique comme une quantité classique continue de la forme :

$$J_X = \sqrt{J(J+1)} \sin \Theta \cos \phi \quad (4.26)$$

$$J_Y = \sqrt{J(J+1)} \sin \Theta \sin \phi \quad (4.27)$$

$$J_Z = \sqrt{J(J+1)} \cos \Theta, \quad (4.28)$$

où Θ et ϕ sont les coordonnées sphériques, et en injectant ces expressions dans le hamiltonien rotationnel de la molécule, nous pouvons alors définir pour chaque amplitude J une surface d'énergie rotationnelle (SER) :

$$E_J(\Theta, \phi) = E_0(J_X, J_Y, J_Z). \quad (4.29)$$

La figure 4.9 montre pour trois valeurs différentes de J la SER dans le cas de la molécule d'éthylène. En trait noir, les niveaux quantiques ont été rajoutés sur chaque SER. La figure montre un minimum sur l'axe C qui devient de plus en plus marqué lorsque J augmente. Le nombre d'états de basse énergie emprisonnés dans ce puit de potentiel augmente aussi avec J .

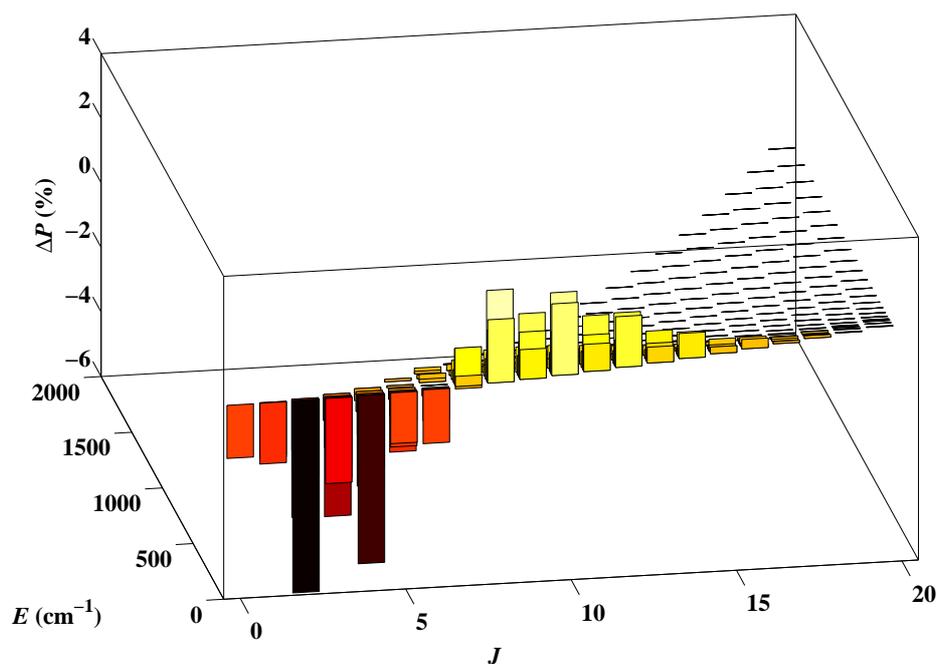


Fig. 4.8: Différence de population due à l'interaction avec une impulsion de 12.5 TW/cm^2 pour chaque niveau rotationnel à 50 K.

Classiquement, ces niveaux d'énergie correspondent à des trajectoires fermées autour de l'axe C . Etant donné que les populations sont décalées vers les niveaux J élevés, où il y a de plus en plus d'états emprisonnés dans le puit de potentiel, les transitoires de type C augmentent au détriment des transitoires de type J . A température ambiante, cet effet est relativement modeste et pour des valeurs d'éclairements plus élevés, les transitoires de type J restent plus importants que les transitoires de type C . Pour l'iodobenzène, les expériences réalisées à basse température [75] ont montré que les transitoires de type C étaient les plus prononcés. En augmentant l'éclairement, le groupe de Stapelfeldt [66] a de plus observé une disparition des

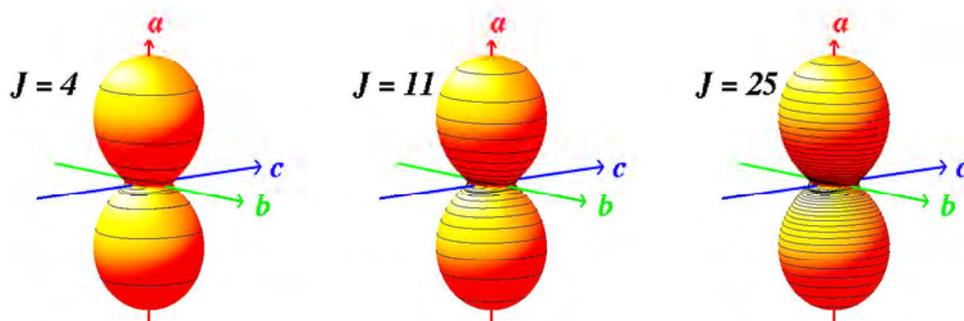


Fig. 4.9: Surfaces d'énergie rotationnelle (voir texte) pour différentes valeurs de J . Les lignes noires correspondent aux niveaux quantiques.

transitoires de type J au profit des transitoires de type C.

4.3.2 Résultats en jet supersonique : évolution avec la température

Afin de diminuer la température rotationnelle du gaz et d'atteindre un alignement plus important, une étude expérimentale du signal de biréfringence a été conduite dans un jet moléculaire d'éthylène. Le système laser utilisé dans les expériences précédentes a été remplacé par un laser qui émet des impulsions à 10 Hz (*cf.* annexe D) et nous avons utilisé un jet pulsé fonctionnant à l'aide d'un piezoélectrique commandé en tension et synchronisé avec l'arrivée des impulsions dans la cuve. La pression du gaz dans la partie amont du jet a été maintenue à 3 bars et dans l'enceinte basse pression entre 1 et $2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

La figure 4.10 montre l'évolution du signal de biréfringence dans cette configuration expérimentale et pour différents éclaircissements moyens. Les contraintes mécaniques de serrage et de maintien des hublots sont responsables d'une biréfringence supplémentaire à l'origine d'un hétérodynage important du signal d'alignement. L'oscillateur local produit est supérieur au signal d'alignement qui est, quant à lui, modeste à cause de la faible densité de gaz dans le jet. Dans ces conditions, le signal mesuré s'écrit :

$$\mathcal{I}_{sig}(\tau_d) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_{pr}(t - \tau_d) \Delta n(t) \mathcal{E}_{lo}(t - \tau_d) dt + cst. \quad (4.30)$$

où $\Delta n(t)$ est toujours donné par l'expression (4.6) et où on a $\mathcal{E}_{lo}(t - \tau_d) \propto \mathcal{E}_{pr}(t - \tau_d)$.

La température a été estimée à 60 K. La largeur temporelle des transitoires est supérieure à celle observée à température ambiante. Sur le premier transitoire de type J, elle passe de 0.18 ps à 0.5 ps à 60 K. Cette augmentation est la conséquence de la diminution des états initialement peuplés. Sur la figure 4.10, le maximum du premier transitoire d'alignement passe de 8.94 ps à température ambiante à 8.7 ps à 60 K. Ce décalage temporel est aussi provoqué par la baisse de température. Les pseudo-périodes qui caractérisent les récurrences de type J et de type C sont déterminées dans la limite J grand et lorsque le nombre quantique τ tend vers $-K_C \simeq -J$. Dans cette limite, la structure des niveaux d'énergie rotationnelle d'une molécule asymétrique approche celle d'une molécule symétrique. Plus K_C est proche de J avec J grand, plus la déviation est faible. Lorsque la température ou l'éclaircissement augmente, des niveaux avec J grands sont de plus en plus peuplés ce qui entraîne une variation de la pseudo-période.

Nous observons une déformation des transitoires d'alignement avec l'élévation de l'éclaircissement. Cette modification du signal ne peut pas provenir de l'augmentation de l'alignement permanent

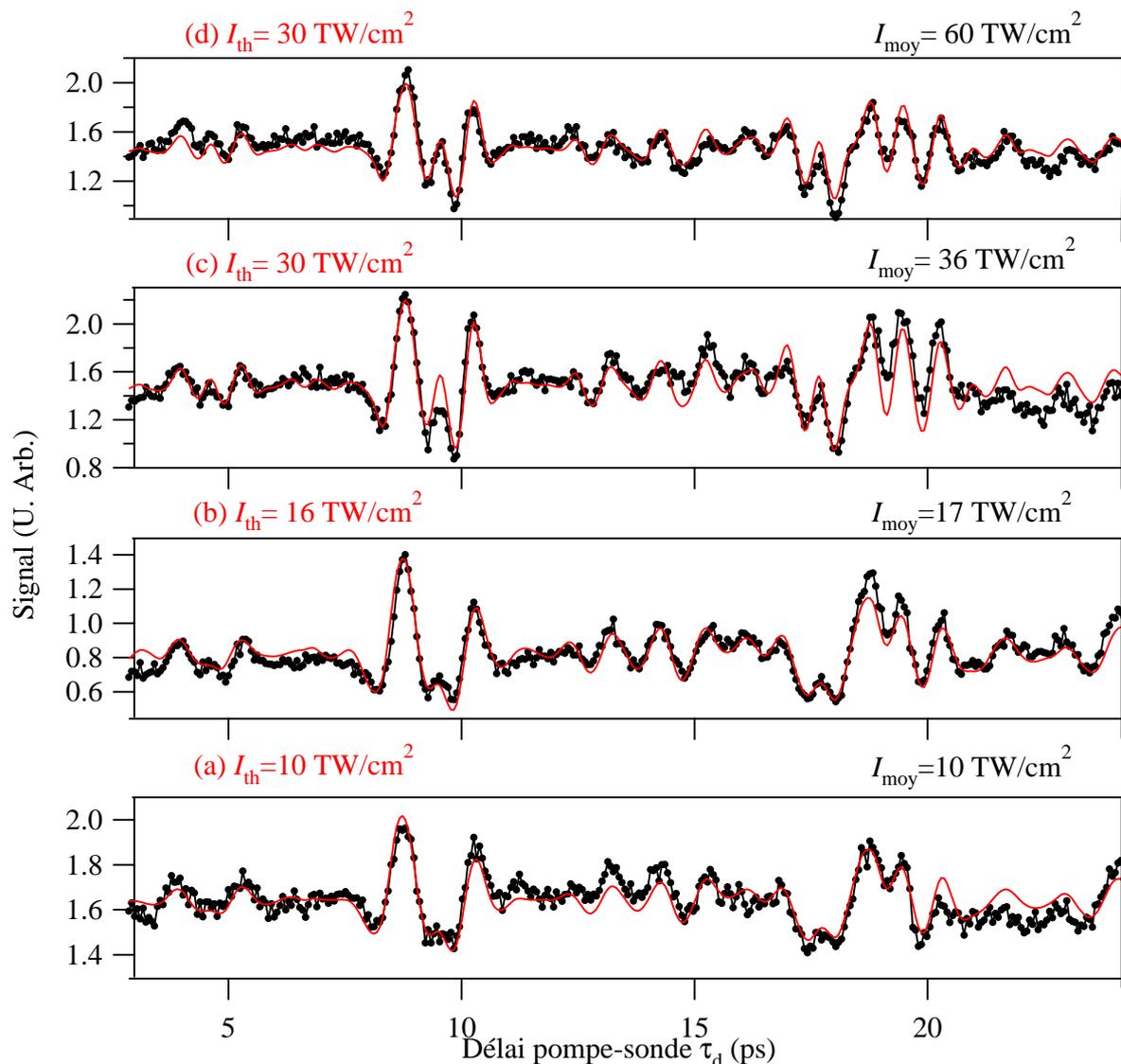


Fig. 4.10: Évolution du signal de biréfringence (points) obtenue dans un jet moléculaire d'éthylène en fonction du délai pompe-sonde pour différents éclairagements moyens : (a) $I_{moy} = 10 \text{ TW/cm}^2$, (b) $I_{moy} = 17 \text{ TW/cm}^2$, (c) $I_{moy} = 36 \text{ TW/cm}^2$ et (d) $I_{moy} = 60 \text{ TW/cm}^2$. La température est estimée à 60 K. Trait plein : simulation numérique du signal à 60 K. Les éclairagements théoriques I_{th} sont reportées sur la figure.

étant donnée la détection utilisée. Elle résulte de l'apparition de nouvelles fréquences dans le signal lorsque l'éclairement augmente. A cette température, la population est distribuée sur des niveaux d'énergie avec des valeurs de J n'excédant pas 18. La sous-structure rotationnelle sur le nombre quantique τ de ces niveaux est encore très irrégulière. A chaque nouvelle transition correspond alors une nouvelle fréquence dans le signal ce qui conduit à un rephasage différent

du paquet d'ondes rotationnel et à une déformation des transitoires. Dans le cas de la molécule d'éthylène et dans la configuration expérimentale utilisée, cette modification est relativement faible. Holmegaard et *coll.* ont montré récemment [66] que cet effet était plus marqué dans la molécule d'iodobenzène à très basse température (400 mK).

Pour déterminer la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$, le signal théorique (4.30) a été ajusté sur le signal expérimental. Contrairement aux courbes expérimentales obtenues en cuve statique, l'ajustement doit être réalisé sur l'éclairement et sur la température. Dans un jet moléculaire, un gradient de température est créé entre les molécules qui sont proches de la tuyère et les molécules les plus éloignées. La température peut être estimée à partir du modèle de détente isentropique d'un gaz dans le vide [126]. Ce modèle nécessite de connaître précisément la distance entre le foyer des impulsions et l'orifice du jet, ce qui est difficile à mesurer expérimentalement. Afin de la déterminer plus précisément à partir des expériences, nous avons ajusté en premier lieu la trace relevée pour l'éclairement le plus faible afin de minimiser la dépendance du signal vis-à-vis de celui-ci. Le signal figure 4.10 (a) a été relevé pour un éclairement égal à 10 TW/cm² et la température a été estimée à 60 K. Une fois la température déterminée, nous pouvons alors ajuster le signal en utilisant pour seul paramètre l'éclairement. Les traces ajustées sont représentées sur la figure 4.10 en trait plein. A partir de 30 TW/cm², la forme du signal est invariante. Cette saturation a déjà été discutée dans le paragraphe 4.3.1 et est attribuée à l'ionisation de la molécule d'éthylène. Nous avons représenté sur la figure 4.11, la valeur moyenne

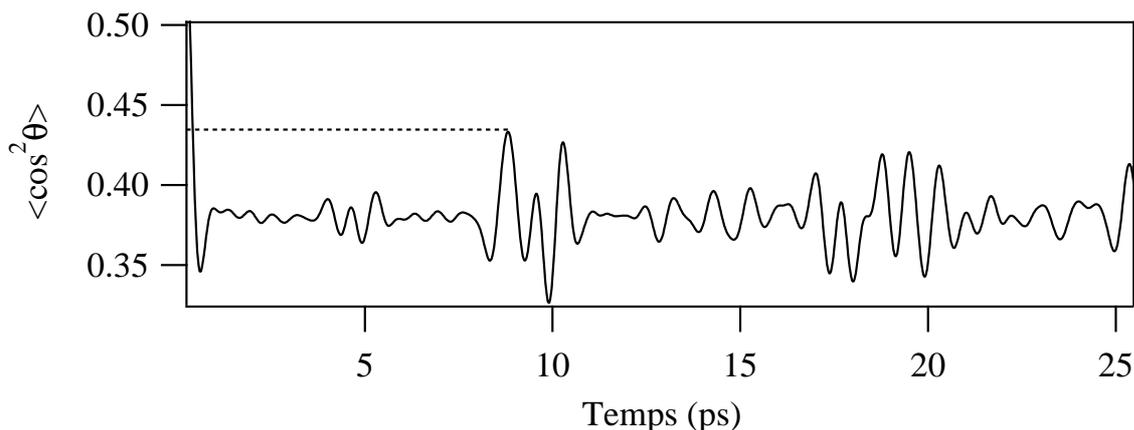


Fig. 4.11: Valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ obtenue dans les conditions de l'expérience pour un éclairement de 30 TW/cm² et une température de 60 K dans l'éthylène.

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ déterminée après ajustement à 30 TW/cm^2 et à 60 K . La valeur maximale d'alignement est atteinte sur le premier transitoire de type J à 8.7 ps et vaut 0.43 . Cette valeur est supérieure à la valeur obtenue à température ambiante.

Pour diminuer la température rotationnelle du gaz, nous avons éloigné le foyer des faisceaux pompe et sonde de l'orifice du jet. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. L'éclairement

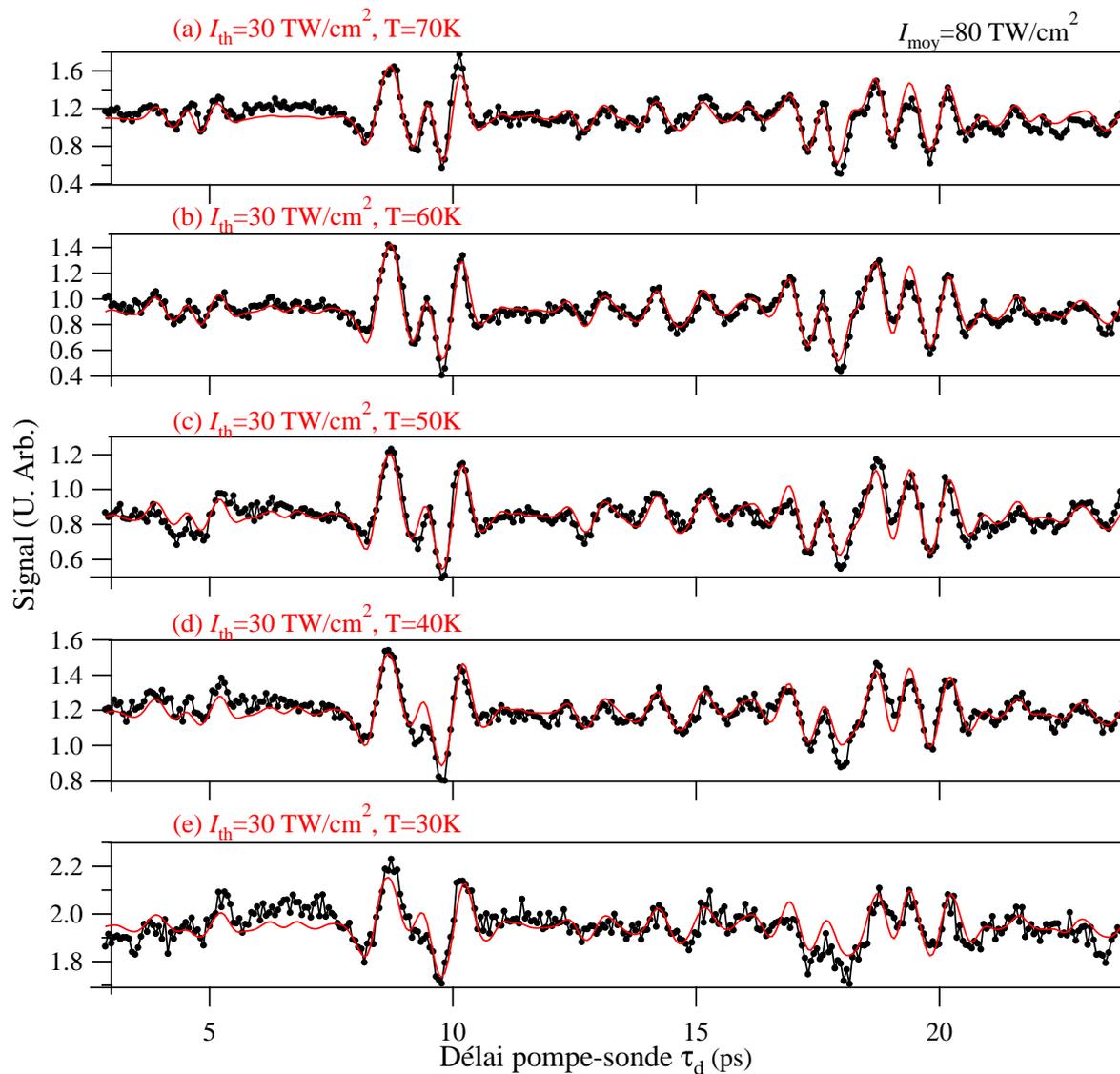


Fig. 4.12: Évolution du signal de biréfringence (points) dans un jet moléculaire d'éthylène en fonction du délai pompe-sonde pour différentes températures. L'éclairement moyen expérimental est constant et vaut 80 TW/cm^2 . Trait plein : simulation numérique du signal (4.30) pour un éclairage de $I_{th} = 30 \text{ TW/cm}^2$ et pour différentes températures : (a) $T = 70 \text{ K}$, (b) $T = 60 \text{ K}$, (c) $T = 50 \text{ K}$, (d) $T = 40 \text{ K}$ et (e) $T = 30 \text{ K}$.

moyen expérimental est constant et égal à 80 TW/cm^2 . Une déformation importante du signal d'alignement est observée au fur et à mesure que le foyer est éloigné de l'orifice du jet, principalement sur le premier transitoire de type J vers 8.7 ps . Comme l'éclairement est fixe, cette modification ne peut provenir que d'une diminution de la température rotationnelle du gaz. Encore une fois, cette déformation est la conséquence de la structure d'énergie non régulière de la molécule. En utilisant ces modifications, nous avons déterminé la température par un ajustement du signal théorique sur le signal expérimental. Nous trouvons des températures al-

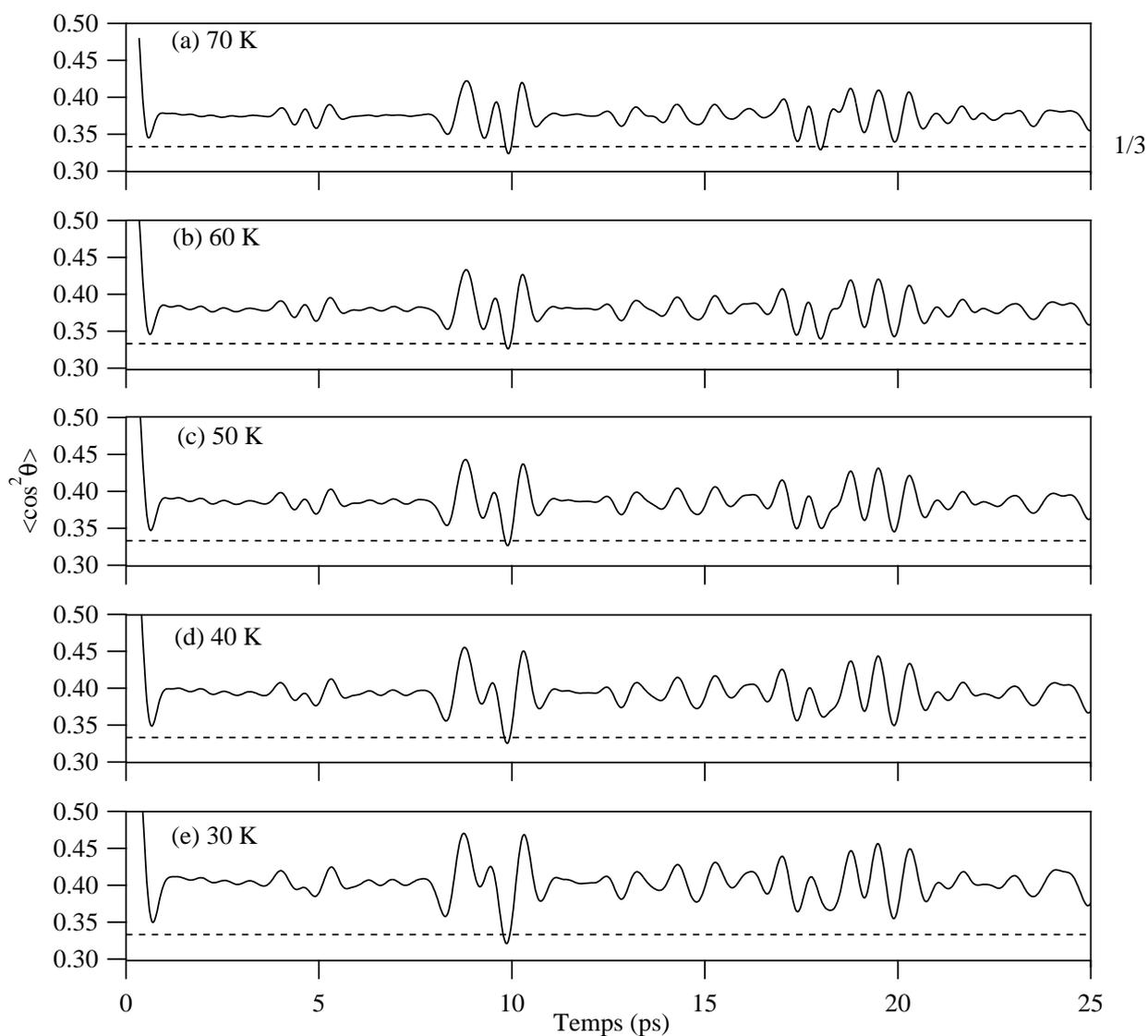


Fig. 4.13: Évolution numérique de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour la molécule d'éthylène en fonction du temps et pour différentes températures : (a) $T = 70 \text{ K}$, (b) $T = 60 \text{ K}$, (c) $T = 50 \text{ K}$, (d) $T = 40 \text{ K}$ et (e) $T = 30 \text{ K}$. L'éclairement est constant et vaut 30 TW/cm^2 .

lant de 70 K lorsque le foyer est très proche de l'orifice, à 30 K lorsqu'il est le plus éloigné. La déformation observée expérimentalement est bien reproduite théoriquement. Sur la figure 4.13, nous avons représenté l'évolution avec la température de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ déduite de l'ajustement. Le degré maximum d'alignement mesuré expérimentalement à 30 K est égal à $\langle \cos^2 \theta \rangle_{max} = 0.48$. Cette valeur est bien supérieure à la valeur maximale mesurée en cuve statique à température ambiante. De même, nous pouvons observer un alignement permanent important ($\langle \cos^2 \theta \rangle_{perm} = 0.4$) à cette température.

4.4 Alignement tridimensionnel de la molécule d'éthylène

Dans les parties précédentes, nous avons étudié expérimentalement les effets d'éclairement et de température sur l'alignement de la double liaison carbone de la molécule d'éthylène lorsqu'elle est exposée à une impulsion intense polarisée linéairement. Il reste à étudier les effets de la polarisation du champ électrique. Dans ce dernier paragraphe, nous allons étudier l'alignement de C_2H_4 en fonction de l'ellipticité du champ, le but étant d'obtenir un alignement tridimensionnel de la molécule.

4.4.1 Biréfringence pour une impulsion polarisée elliptiquement

Nous avons calculé au paragraphe 4.1.1 l'expression de la biréfringence (4.6) lorsqu'une molécule asymétrique interagit avec un champ polarisé linéairement selon la direction z du repère du laboratoire. Nous allons maintenant supposer que le champ pompe est polarisé dans le plan xOy :

$$\vec{E}_p(t) = \mathcal{E}_p(t)(a \cos(\omega t) \vec{x} + b \sin(\omega t) \vec{y}) \quad (4.31)$$

et que le champ sonde est polarisé à 45° des axes x et y du repère du laboratoire. Dans ce système d'axes, la biréfringence $\Delta n(t)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta n(t) = n_{yy}(t) - n_{xx}(t) = \frac{\rho}{2n_0\epsilon_0}(\alpha_{yy} - \alpha_{xx}) \quad (4.32)$$

Les éléments α_{ij} se calculent aisément en utilisant l'expression (A.14) et nous trouvons :

$$\alpha_{yy} = \bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3) + \epsilon \langle \cos^2 \theta_{yY} \rangle, \quad (4.33)$$

$$\alpha_{xx} = \bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle - 1/3) + \epsilon \langle \cos^2 \theta_{xY} \rangle. \quad (4.34)$$

Dans cette configuration, la biréfringence a donc pour expression :

$$\Delta n(t) = \frac{\rho}{2n_0\epsilon_0} [\Delta\alpha(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle) + \epsilon(\langle \cos^2 \theta_{yY} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{xY} \rangle)]. \quad (4.35)$$

Pour l'éthylène, $\Delta\alpha \gg \epsilon$ et en première approximation, la biréfringence est donnée par :

$$\Delta n(t) = \frac{\rho}{2n\mathcal{E}_0} \Delta\alpha_{ZX} (\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - \langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle). \quad (4.36)$$

Cette dernière expression montre que le signal d'alignement est proportionnel à la différence des deux cosinus directeurs $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle$. Le signal mesuré donne donc une information sur la localisation de l'axe Z moléculaire (double liaison C=C) entre les deux axes de polarisation de l'ellipse x et y . Nous allons voir par la suite que ce signal permet une description complète de la localisation angulaire de la molécule.

4.4.2 Évolution expérimentale du signal avec l'ellipticité du champ

Les expériences ont été réalisées dans un jet moléculaire afin de se placer dans des conditions favorables à l'observation d'un alignement tridimensionnel. Le dispositif utilisé est identique au précédent. La polarisation du champ pompe est contrôlée expérimentalement à l'aide d'une lame demi-onde combinée à une lame quart d'onde.

La figure 4.14 montre l'évolution du signal expérimental pour différentes ellipticités a^2 du champ pompe ($a^2 = 0, 0.27, 1/2, 0.67, 1$). La température (estimé à 40 K), l'oscillateur local, qui a été retranché du signal, et l'éclairement moyen (80 TW/cm^2) sont constants. Le signal d'alignement diminue lorsque la polarisation du champ électrique devient elliptique. Il s'annule pour un champ pompe polarisé circulairement [figure 4.14 (c)] puis change alors de signe [figure 4.14 (d) et (f)]. La variation du signal en fonction de l'ellipticité peut s'expliquer à partir du hamiltonien d'interaction (2.63). Si le champ est polarisé elliptiquement avec $b^2 > a^2$, le hamiltonien montre un minimum lorsque $\cos^2 \theta_{yZ}$ tend vers 1 ce qui implique un alignement plus important de l'axe Z moléculaire dans la direction y . Sur un transitoire d'alignement, $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$ est donc supérieur à $\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle$ et la biréfringence (4.36) est positive. Si nous diminuons b^2 , l'énergie apportée au cosinus directeur $\cos^2 \theta_{yZ}$ dans le hamiltonien (2.63) diminue, ce qui entraîne une diminution de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$ et en contrepartie une augmentation de $\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle$. Dans le cas limite où $a^2 = b^2$, c'est-à-dire pour un champ polarisé circulairement dans le plan xOy , aucune direction n'est privilégiée dans le plan de polarisation et les deux valeurs moyennes $\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$ sont donc identiques. La biréfringence

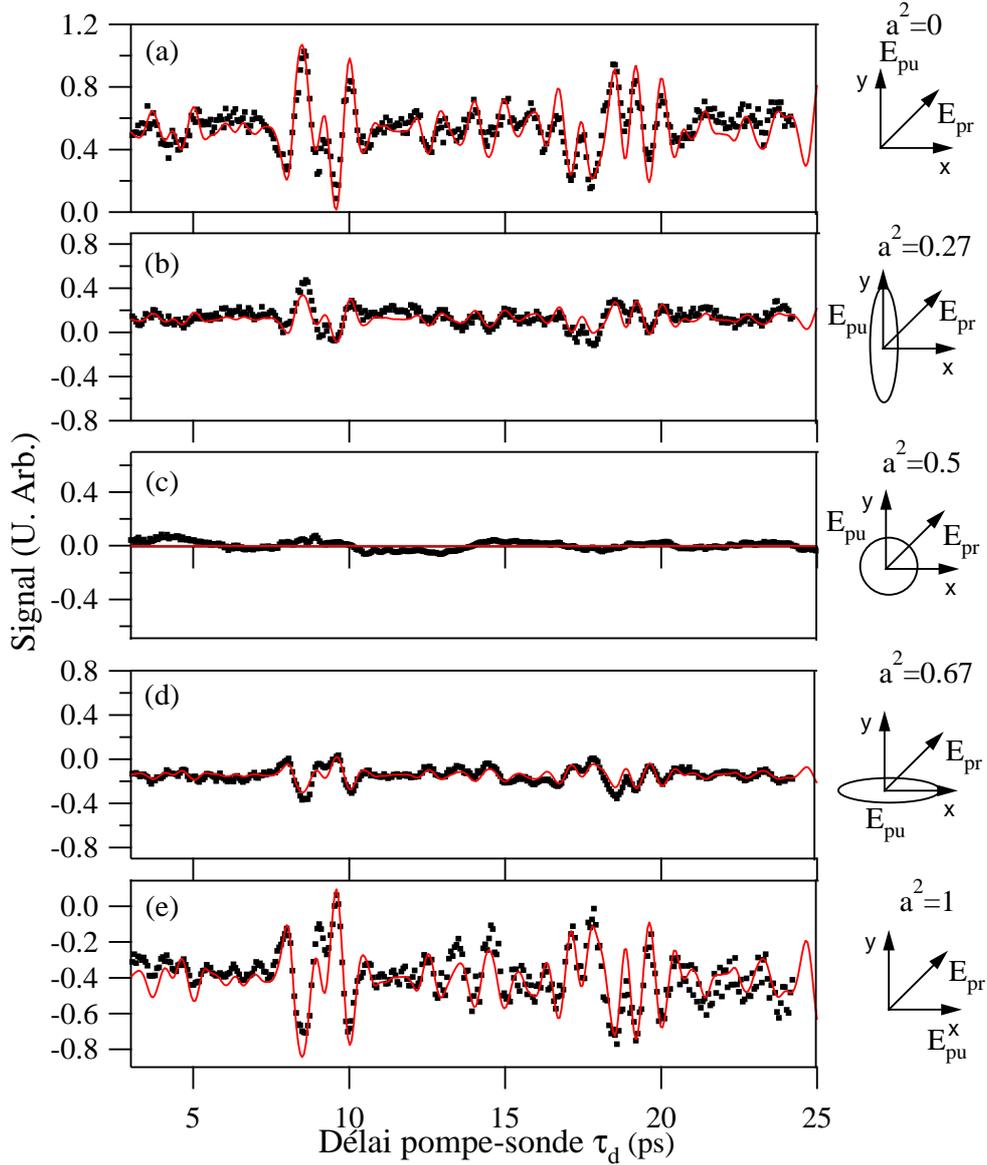


Fig. 4.14: Signal de biréfringence (points) en fonction du délai pompe-sonde pour différentes ellipticités a^2 du champ pompe : (a) $a^2 = 0$, (b) $a^2 = 0.27$, (c) $a^2 = 0.5$, (d) $a^2 = 0.67$ et (e) $a^2 = 1$. L'éclairement moyen expérimental est constant et égal à 80 TW/cm^2 et la température est estimée à 40 K . Trait plein : Simulation numérique du signal obtenue à partir de l'expression (4.37).

étant proportionnelle à la différence de ces deux cosinus directeurs, elle s'annule, ce que nous observons expérimentalement. Enfin, lorsque $a^2 > b^2$, le champ est cette fois préférentiellement polarisé dans la direction x du repère du laboratoire et le couple exercé sur l'axe Z moléculaire est plus important dans cette direction. Sur un transitoire d'alignement, $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle < \langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle$.

La biréfringence (4.36) change alors de signe et devient négative.

Sur la figure 4.14, les signaux sont de plus symétriques par rapport au signal observé en polarisation circulaire ($a^2 = 1/2$). Cette observation découle de la propriété suivante $\langle \cos^2 \theta_{x\gamma} \rangle(a, b) = \langle \cos^2 \theta_{y\gamma} \rangle(b, a)$, avec $\Gamma = X, Y, Z$, qui implique dans l'expression (4.36) que $\Delta n(t)(a, b) = -\Delta n(t)(b, a)$.

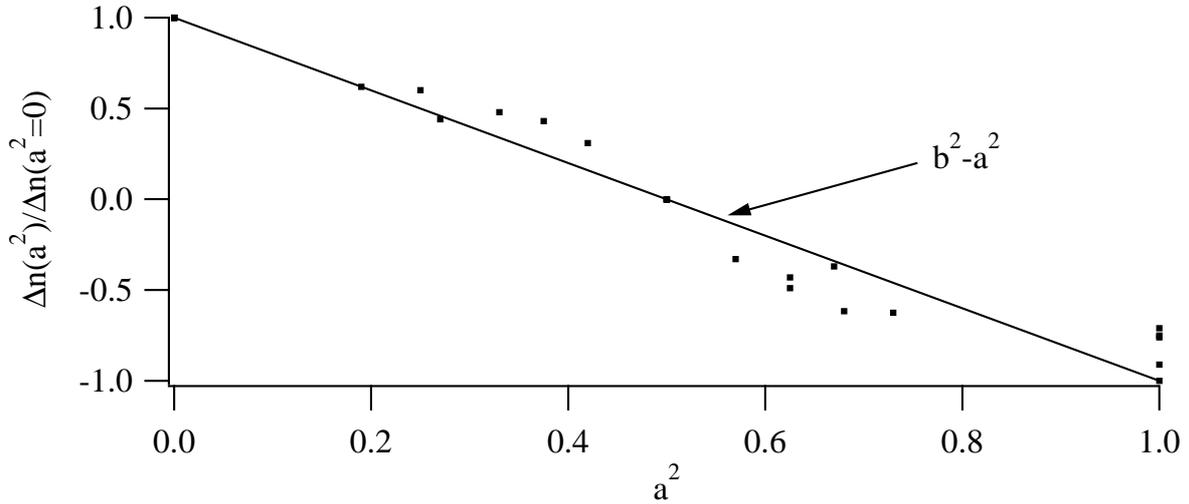


Fig. 4.15: Points : rapport d'amplitude entre le signal obtenu pour une polarisation a^2 et le signal pour une polarisation linéaire $a^2 = 0$. Trait plein : droite d'expression $b^2 - a^2$.

La figure 4.15 représente les rapports d'amplitudes des signaux obtenus en polarisation elliptique et en polarisation linéaire avec $a^2 = 0$ en fonction de a^2 . Ce rapport varie linéairement avec a^2 et suit approximativement la droite $(b^2 - a^2) = 1 - 2a^2$. Plus exactement, une régression linéaire des différents points donne une droite d'expression $0.97 - 1.85a^2$, ce qui est raisonnablement proche de $1 - 2a^2$. En considérant que la forme temporelle du signal est invariante avec l'ellipticité du champ (*cf.* figure 4.14), nous en déduisons alors

$$\Delta n(t)(a^2) \simeq (b^2 - a^2)\Delta n(t)(a^2 = 0). \quad (4.37)$$

En calculant la biréfringence induite par un champ polarisé linéairement, nous avons accès à partir de cette expression à la biréfringence induite pour un champ d'ellipticité quelconque. Cette dernière expression a été utilisée pour simuler les signaux expérimentaux représentés sur la figure 4.14. Les paramètres d'ellipticité utilisés pour l'ajustement sont ceux de l'expérience. L'éclairement et la température déterminés sont respectivement 30 TW/cm^2 et 40 K . Le pro-

gramme d'ajustement trouve un facteur d'échelle quasi-constant pour les 5 traces expérimentales, ce qui confirme que le signal varie selon l'expression (4.37).

4.4.3 Cas particulier d'un champ polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$

La biréfringence varie linéairement avec le paramètre d'ellipticité a^2 . Cette propriété découle des expressions suivantes :

$$\langle \cos^2 \theta_{x\Gamma} \rangle - 1/3 \approx (a^2 - \frac{b^2}{2})f_{\Gamma}(t) \quad (4.38a)$$

$$\langle \cos^2 \theta_{y\Gamma} \rangle - 1/3 \approx (b^2 - \frac{a^2}{2})f_{\Gamma}(t) \quad (4.38b)$$

$$\langle \cos^2 \theta_{z\Gamma} \rangle - 1/3 \approx -\frac{1}{2}f_{\Gamma}(t) \quad (4.38c)$$

où $f_{\Gamma}(t)$ représente l'évolution temporelle des cosinus directeurs pour un champ polarisé linéairement d'éclairement donné. Ces dernières expressions montrent que la valeur moyenne des différents cosinus directeurs varient aussi linéairement avec l'ellipticité du champ. Elles ont été démontrées dans le cas de l'interaction avec un ensemble de molécules linéaires (*cf.* annexe C) dans un régime d'éclairement modéré. En injectant ces équations dans l'expression de la biréfringence (4.36), nous retrouvons la propriété $\Delta n(t)(a^2) = (b^2 - a^2)\Delta n(t)(a^2 = 0)$ observée expérimentalement. Elles peuvent donc être appliquées au cas de l'interaction avec un ensemble de molécules asymétriques. Ces expressions (4.38) sont donc une bonne approximation des cosinus directeurs dans le régime d'éclairement utilisé ici et elles peuvent être utilisées pour quantifier l'alignement des trois axes principaux d'inertie de la molécule d'éthylène.

La figure 4.16 montre le signal expérimental pour l'ellipticité $a^2 = 0.44$. Dans le chapitre 2, nous avons démontré que cette ellipticité conduit à un alignement identique des deux axes moléculaires Z (liaison C=C) et Y (axe perpendiculaire au plan) respectivement dans les deux directions y et z . Le signal a été simulé avec le signal en polarisation linéaire puisque nous venons de voir que la forme ne variait pas avec l'ellipticité du champ. Les valeurs moyennes déduites à partir des expressions (4.38) sont montrées figures 4.16 (b) et (c). Nous observons bien un alignement identique des deux axes moléculaires Z et Y dans les directions y et z au temps $t = 8.7$ ps avec $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle = \langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle \approx 0.37$. Cependant, le troisième axe (X) est très peu aligné dans la troisième direction x : $\langle \cos^2 \theta_{xX} \rangle \approx 0.336$. Cette faible valeur d'alignement est la conséquence de la température élevée du gaz et de la faible asymétrie de polarisabilité de

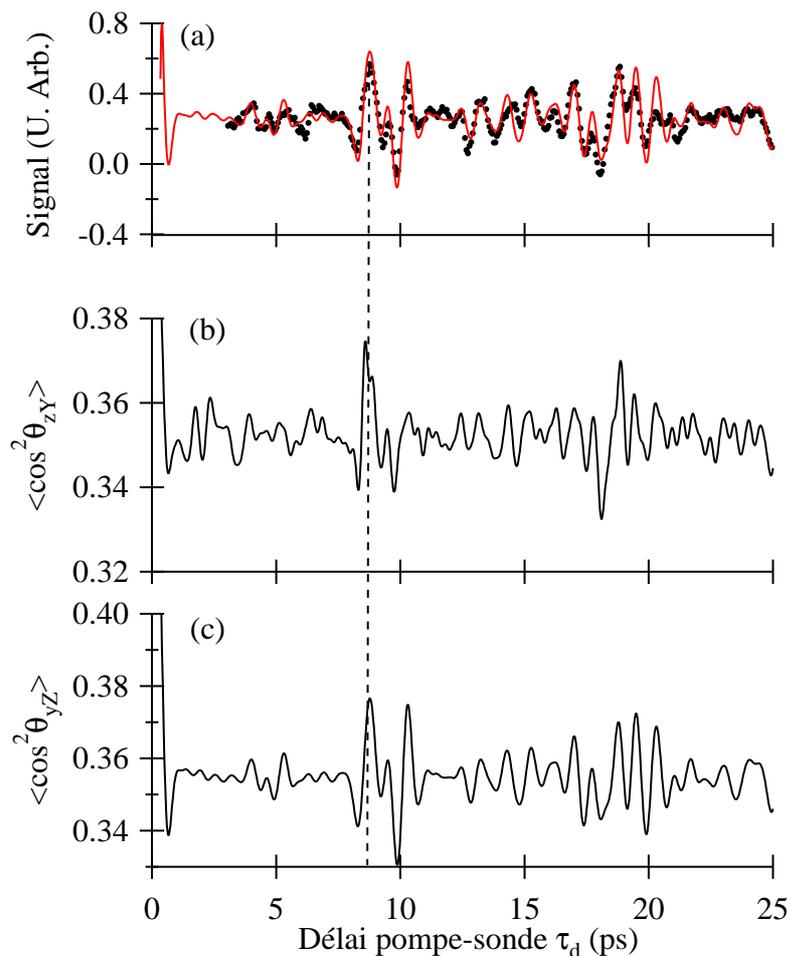


Fig. 4.16: (a) Signal d'alignement mesuré dans un jet de molécule d'éthylène en fonction du délai pompe-sonde lorsque le champ pompe est polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$. L'éclairement moyen expérimental est de 80 TW/cm^2 et la température est estimée à 40 K . Trait plein : simulation numérique du signal en polarisation linéaire à 40 K et 30 TW/cm^2 . (b) et (c) Valeurs moyennes $\langle \cos^2 \theta_{zY} \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle$ déduites de l'ajustement du signal expérimental.

la molécule d'éthylène.

L'alignement tridimensionnel de la molécule d'éthylène est en effet peu robuste avec la température (*cf.* paragraphe 2.8.4). Pour vérifier que l'alignement mesuré correspond cependant à un faible alignement 3-D de la molécule, nous avons calculé la distribution angulaire des liaisons C-H. En raison des temps de calcul qui peuvent être excessivement longs, la distribution angulaire de la molécule a été calculée à plus basse température (4 K) que celle estimée expérimentalement. L'éclairement (5 TW/cm^2) a été choisi de sorte que les valeurs moyennes

$\langle \cos^2 \theta_{\gamma T} \rangle$ soient identiques à celles de l'expérience. La distribution obtenue, représentée sur la figure 4.17 (c), approche la distribution angulaire qui caractérise un alignement 3-D important de la molécule (cf. figure 4.17 (b)). Cependant, les quatre lobes censés représenter la forme géométrique de la molécule n'apparaissent que très légèrement ce qui implique que la molécule n'est que faiblement alignée tridimensionnellement.

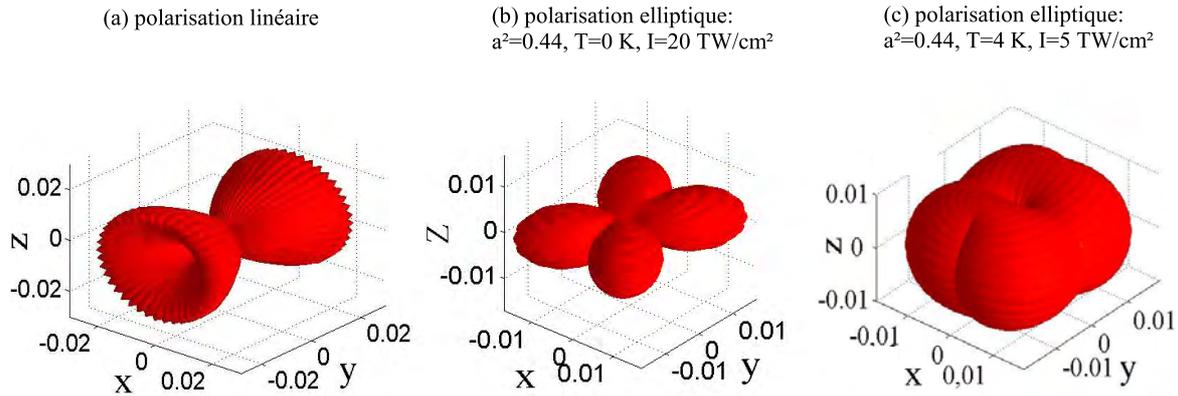


Fig. 4.17: Distribution angulaire des liaisons C-H de la molécule d'éthylène. (a) avec un champ polarisé linéairement ; (b) avec un champ polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$, $T = 0$ K et $I = 20$ TW/cm² ; (c) avec un champ polarisé elliptiquement avec $a^2 = 0.44$, $T = 4$ K et $I = 5$ TW/cm².

4.5 Conclusion

Nous avons étudié expérimentalement à l'aide de la technique de polarisation l'alignement induit dans la molécule d'éthylène par une impulsion laser intense et ultra-courte. Cette technique nous a permis, à travers les modifications du signal vis-à-vis de l'éclairement et de la température, de quantifier l'alignement de la double liaison carbone de la molécule lorsqu'elle est exposée à un champ polarisé linéairement. Les expériences ont été réalisées en cuve statique à température ambiante et dans un jet moléculaire. Les mesures ont été effectuées en détection homodyne ou hétérodyne selon les conditions de l'expérience et selon le comportement que nous cherchions à étudier. Les différents résultats ont été analysés et comparés au modèle décrit dans le chapitre 2.

Lorsque la molécule est une toupie asymétrique, le signal temporel est composé de différents

types de transitoires dont les plus importants sont les transitoires de type J et de type C. Ils résultent de la structure d'énergie non régulière de la molécule vis-à-vis du nombre quantique τ . Le paquet d'ondes rotationnel induit par l'impulsion pompe est donc composé de nombreuses fréquences différentes ce qui conduit à la structure complexe observée et à la rapide décroissance du signal dans le temps. Le signal dépend fortement de la température et de l'éclairement du champ pompe. Pour une température donnée, il y a beaucoup plus d'états peuplés pour une molécule asymétrique que pour une molécule linéaire ce qui conduit à un alignement globalement plus faible.

La dernière étude réalisée portait sur l'interaction entre un champ polarisé elliptiquement et un ensemble de molécules d'éthylène. Dans un régime d'éclairement modéré, nous avons démontré que la technique permet la détermination des trois cosinus directeurs qui caractérisent l'alignement des trois axes principaux d'inertie de la molécule. Cependant, à cause de la température encore trop élevée du gaz et de la faible asymétrie de polarisabilité de la molécule d'éthylène, nous avons observé expérimentalement un très faible alignement tridimensionnel de la molécule. L'étude théorique effectuée au paragraphe 2.8 montre néanmoins qu'en diminuant la température du gaz, nous pouvons obtenir un alignement 3-D important de la molécule.

D'autres stratégies permettent de localiser angulairement les trois axes d'une molécule asymétrique. Récemment, Underwood et *coll.* [117] ont montré théoriquement que deux champs polarisés orthogonalement peuvent aligner les trois axes d'une molécule asymétrique. Comme pour une polarisation elliptique, cette stratégie est peu robuste avec la température car elle nécessite que le premier axe soit fortement aligné avec la première impulsion. Il a été démontré théoriquement [127, 128] et expérimentalement [129] que l'alignement des molécules linéaires est augmenté lorsque plusieurs impulsions laser sont utilisées. Cette stratégie peut s'appliquer aux molécules asymétriques. Nous avons effectué des premières simulations avec deux impulsions laser polarisées elliptiquement. Celles-ci montrent une augmentation importante de l'alignement tridimensionnel comparé à l'utilisation d'une seule impulsion polarisée elliptiquement. Cependant, cette stratégie nécessite aussi d'être à basse température.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette thèse présente différentes études sur l’alignement moléculaire engendré par une impulsion laser intense et ultra-brève. Lorsque le champ est polarisé linéairement, l’interaction conduit à un confinement angulaire périodique et transitoire de l’axe le plus polarisable de la molécule autour de l’axe de polarisation du champ. Celui-ci résulte du rephasage du paquet d’ondes rotationnel induit pendant l’interaction. Cette alignement peut être mesuré expérimentalement *via* différentes techniques expérimentales dont les techniques “tout optique” qui possèdent la particularité de préserver l’alignement et le système moléculaire. Nous avons utilisées ces méthodes expérimentales dans le cadre de cette thèse et testé leur efficacité ainsi que leurs limites pour mesurer l’alignement de molécules simples comme CO_2 mais aussi plus complexes comme l’éthylène.

Les différents résultats théoriques et expérimentaux montrent que la dynamique rotationnelle engendrée par une impulsion laser ultra-brève diffère fortement selon la symétrie de la molécule. Pour une molécule linéaire, les transitoires d’alignement sont régulièrement espacés alors que pour une molécule asymétrique, il apparaît différents types de récurrences caractérisées par des pseudo-périodes quasi-périodiques. La structure d’énergie non diagonale sur le nombre quantique K pour ces molécules est à l’origine de l’apparition de ces transitoires. Le paquet d’ondes rotationnel induit par le champ est alors composé de fréquences de battement supplémentaires. Le manque de régularité du spectre de rotation conduit pour ces molécule à un paquet d’ondes qui ne se rephase que partiellement et produit ainsi un alignement moins important qui décroît rapidement au cours du temps.

Les molécules toupies asymétriques possédant trois axes principaux d’inertie différents, une impulsion polarisée linéairement ne permet de contrôler qu’un seul de ses axes moléculaires. Nous avons démontré théoriquement que l’utilisation d’un champ ultra-bref polarisé elliptiquement, avec un paramètre d’ellipticité adéquat, permet de contrôler simultanément deux axes moléculaires et aboutit à un alignement 3-D post-impulsion de la molécule. Les conditions

expérimentales pour lesquelles nous avons effectué l'expérience ne nous ont cependant pas permis de produire un alignement 3-D conséquent. La méthode développée a été néanmoins validée pour quantifier expérimentalement un alignement tridimensionnel.

L'alignement 3-D est un processus peu robuste avec la température. Des stratégies sont donc nécessaires pour améliorer l'alignement post-impulsion des molécules toupies asymétriques. Cette opération peut s'effectuer à l'aide de train d'impulsions dont les durées, les intensités et les délais sont contrôlés [117]. Une approche alternative consiste à mettre en forme le profil temporel du champ. En couplant un dispositif de mise en forme d'impulsion à un algorithme d'évolution, dont le rôle est de déterminer la forme temporelle la plus appropriée à un objectif fixé au départ, il est en principe possible de déterminer un profil temporel particulier qui optimise l'alignement des molécules toupies asymétriques. Nous avons testé théoriquement cette approche afin d'optimiser l'alignement de molécules simples telles que N_2 et O_2 (*cf.* annexe E) [130]. La généralisation à des molécules plus complexes est envisageable.

La généralisation de l'alignement post-impulsion des molécules linéaires aux molécules toupies asymétriques offre des perspectives dans des domaines variés que ce soit en chimie ou en physique. Contrôler les trois axes d'une molécule peut s'avérer utile pour améliorer le rendement d'une réaction chimique. Cependant, ces réactions nécessitent également d'orienter la molécule. Pour les molécules linéaires, cette étape est réalisée à l'aide d'impulsion "demi-cycle" ou à travers une interaction à deux fréquences ($\omega, 2\omega$). Il est souhaitable que ces stratégies puissent être également appliquées aux molécules toupies asymétriques pour achever une orientation 3-D.

L'alignement moléculaire peut être utilisé comme moyen de contrôle des processus physiques qui dépendent de l'orientation des molécules vis-à-vis d'un repère fixe. Cela a été démontré pour l'ionisation [1–5], la dissociation et la génération d'harmoniques [9–19] pour les molécules linéaires. Les travaux présentés dans cette thèse constituent une étape importante à l'étude de ces phénomènes dans des molécules complexes.

Les techniques que nous avons développées permettent non seulement de quantifier le degré d'alignement mais aussi d'obtenir des informations de nature spectroscopique sur les systèmes moléculaires étudiés. Dans notre institut, un intérêt particulier est porté sur les molécules piégées dans les solides nanoporeux comme les zéolithes. Les molécules piégées dans ces matériaux sont exposées à des champs internes équivalents aux champs produits par les lasers utilisés pendant cette thèse. Les techniques "tout optique" peuvent être utilisées pour

obtenir des données sur la structure rotationnelle des molécules dans ce type de matériaux. Les premières expériences réalisées sur des molécules d'éthylène piégées dans des pastilles de zéolithes ont cependant montré qu'il était difficile de travailler dans de tels milieux. Sous sa forme utilisée, la zéolithe est en effet opaque dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 nm à 1600 nm. Des expériences dans l'équipe sur des solides monocristallins seront réalisées prochainement, le contrôle des molécules à l'intérieur des pores de la zéolithe constituant l'objectif final de ce travail.

ANNEXE

A. POLARISABILITÉ MOLÉCULAIRE

Lorsque nous étudions l'interaction entre une impulsion laser intense et un ensemble de molécules en phase gazeuse, nous sommes souvent amenés à calculer le moment dipolaire effectif $\vec{\mu}_i$ induit par le champ. Dans le cas d'une interaction non résonnante, le moment dipolaire induit est décrit par le produit tensoriel entre le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}_L$ exprimé dans le repère du laboratoire $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et le champ $\vec{E}(t)$:

$$\vec{\mu}_i = \frac{1}{2} \vec{\alpha}_L \cdot \vec{E}(t). \quad (\text{A.1})$$

Pour calculer l'expression (A.1), nous devons écrire le tenseur de polarisabilité dans le repère moléculaire $(O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$. Cette opération s'effectue à l'aide de la matrice de passage entre les deux repères $R(\theta, \chi, \phi)$:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \chi \cos \theta - \sin \phi \sin \chi & \sin \phi \cos \chi \cos \theta + \cos \phi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \sin \chi \cos \theta - \sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \sin \chi \cos \theta - \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

que nous pouvons écrire en utilisant la notation simplifiée suivante

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta_{xX} & \cos \theta_{yX} & \cos \theta_{zX} \\ \cos \theta_{xY} & \cos \theta_{yY} & \cos \theta_{zY} \\ \cos \theta_{xZ} & \cos \theta_{yZ} & \cos \theta_{zZ} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

θ , χ et ϕ sont les trois angles d'Euler et $\theta_{\gamma\Gamma}$ les angles entre les axes du laboratoire γ et les axes moléculaires Γ . En utilisant la matrice de rotation (A.3), nous pouvons alors écrire :

$$\vec{\alpha}_L = R^{-1} \vec{\alpha}_M R \quad (\text{A.4})$$

où $\vec{\alpha}_M$ représente le tenseur de polarisabilité exprimé dans le repère moléculaire. En notation tensorielle, l'équation (A.4) devient

$$\alpha_{ij} = \cos \theta_{i\alpha} \cos \theta_{j\beta} \alpha_{\alpha\beta} \quad \text{avec : } i, j = x, y, z \quad \text{et } \alpha, \beta = X, Y, Z. \quad (\text{A.5})$$

Cette dernière expression se simplifie selon la géométrie de la molécule.

A.1 Molécules linéaires

Les molécules linéaires présentent une symétrie axiale. Dans le repère moléculaire, les deux axes perpendiculaires à l'axe moléculaire sont identiques. Si nous notons Z l'axe moléculaire où sont situés les atomes, nous pouvons écrire :

$$\vec{\vec{\alpha}}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

α_{\perp} est défini comme l'élément de polarisabilité perpendiculaire à l'axe moléculaire et α_{\parallel} , celui qui est parallèle à ce même axe. En utilisant (A.6), l'expression (A.5) se simplifie en :

$$\alpha_{ij} = (\cos \theta_{iX} \cos \theta_{jX} + \cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY}) \alpha_{\perp} + \cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} \alpha_{\parallel}. \quad (\text{A.7})$$

Comme les cosinus directeurs doivent vérifier les règles de somme (2.4), l'expression (A.7) se réduit à

$$\alpha_{ij} = \alpha_{\perp} \delta_{ij} + \cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} \Delta \alpha, \quad (\text{A.8})$$

où nous avons posé $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. En introduisant la polarisabilité moyenne définie par :

$$\bar{\alpha} = \text{Tr}[\vec{\vec{\alpha}}_M]/3 = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})/3, \quad (\text{A.9})$$

il vient finalement

$$\alpha_{ij} = \bar{\alpha} \delta_{ij} + \Delta \alpha (\cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} - \frac{\delta_{ij}}{3}). \quad (\text{A.10})$$

A.2 Molécules toupies asymétriques

Les calculs pour ce type de molécule sont généralement plus longs et plus compliqués. Nous pouvons cependant déterminer une expression simple de l'équation (A.5) lorsque la molécule possède un tenseur de polarisabilité diagonal dans le repère moléculaire :

$$\vec{\vec{\alpha}}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

En utilisant l'équation (A.5) qui permet de relier les éléments de polarisabilité dans le repère du laboratoire aux éléments de polarisabilité dans le repère moléculaire, nous pouvons écrire :

$$\alpha_{ij} = \cos \theta_{iX} \cos \theta_{jX} \alpha_{XX} + \cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY} \alpha_{YY} + \cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} \alpha_{ZZ}. \quad (\text{A.12})$$

En posant $\epsilon = \alpha_{YY} - \alpha_{XX}$, cette dernière expression se réécrit comme :

$$\alpha_{ij} = (\cos \theta_{iX} \cos \theta_{jX} + \cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY})\alpha_{XX} + \cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ}\alpha_{ZZ} + \cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY}\epsilon. \quad (\text{A.13})$$

Les deux premiers termes sont identiques à l'équation (A.7) obtenue dans le cas d'une molécule linéaire. En utilisant l'équation (A.10), il vient donc :

$$\alpha_{ij} = \bar{\alpha}\delta_{ij} + \Delta\alpha\left(\cos \theta_{iZ} \cos \theta_{jZ} - \frac{\delta_{ij}}{3}\right) + \cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY}\epsilon \quad (\text{A.14})$$

avec cette fois, $\Delta\alpha = \alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}$ et $\bar{\alpha} = (2\alpha_{XX} + \alpha_{ZZ})/3$. Ce qui différencie les molécules toupies asymétriques des molécules linéaires au niveau des éléments de polarisabilité est l'apparition d'un terme supplémentaire $\cos \theta_{iY} \cos \theta_{jY}\epsilon$. Plus la molécule tend vers une molécule toupie symétrique, c'est-à-dire plus $\epsilon \rightarrow 0$, moins ce terme a d'importance.

B. INTERACTION MOLÉCULE-CHAMP : TRAITEMENT QUANTIQUE

B.1 Hamiltonien rotationnel

Soit H_{rot} , le hamiltonien rotationnel associé à une molécule :

$$H_{rot} = \sum_i B_i J_i^2 \text{ avec } i = X, Y, Z. \quad (\text{B.1})$$

A $t < t_i$, le système moléculaire est décrit par H_{rot} . Les énergies propres et les fonctions propres sont notées $E_{J\tau,M}$ et $|J, \tau, M\rangle$ respectivement. J est le nombre quantique associé à l'opérateur moment cinétique, τ est le nombre asymétrique et M est la projection du moment cinétique sur l'axe de quantification z . J est un nombre entier qui peut prendre les valeurs :

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.2})$$

τ et M varient entre $-J$ et $+J$.

B.2 Hamiltonien d'interaction et propagateur en régime soudain

A $t = t_i$, le système moléculaire interagit avec une impulsion laser de largeur à mi-hauteur en éclairage égale à τ_p . L'impulsion est supposée centrée au temps $t_c = 0$ et le champ électrique associé est écrit :

$$\vec{E}_p(t) = \mathcal{E}_p(t) \cos(\omega t) \vec{e}_p \quad (\text{B.3})$$

où $\mathcal{E}_p(t)$ représente le profil temporel, ω la pulsation et \vec{e}_p la direction de polarisation du champ. Notons $H_{int}(t)$, le hamiltonien qui décrit l'interaction. En présence du champ, le système est donc décrit par la somme de deux hamiltoniens :

$$H_{tot} = H_0 + H_{int}(t). \quad (\text{B.4})$$

Nous allons supposer une interaction du type dipolaire électrique de sorte à écrire :

$$H_{int}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p(t) \quad (\text{B.5})$$

De manière générale, $\vec{\mu}$ est composé d'un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_p$ et d'un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_i = 1/2\vec{\alpha}_L \cdot \vec{E}_p(t)$, où $\vec{\alpha}_L$ représente le tenseur de polarisabilité moléculaire (*cf.* annexe A). Le hamiltonien d'interaction se réécrit donc comme :

$$H_{int}(t) = -(\vec{\mu}_p + \frac{1}{2}\vec{\alpha}_L \cdot \vec{E}_p(t)) \cdot \vec{E}_p(t) \quad (\text{B.6})$$

Dans la suite, nous allons considérer que le moment permanent est nul et que le champ n'est résonnant avec aucun état électronique et vibrationnel de la molécule. Dans l'approximation de l'enveloppe lentement variable, le hamiltonien d'interaction se met alors sous la forme :

$$H_{int}(t) = -\frac{1}{4}(\vec{\alpha}_L \cdot \vec{e}_p) \cdot \vec{e}_p \mathcal{E}_p^2(t). \quad (\text{B.7})$$

Supposons qu'à l'instant $t = t_i$ le système se trouve dans un état propre $|J_0, \tau_0, M_0\rangle$. A l'instant t après le passage de l'impulsion, l'état du système peut alors être décrit par la fonction d'onde suivante :

$$|\Psi(t)\rangle = U_0(t - t_f)U_1(t_f, t_i)|J_0, \tau_0, M_0\rangle \quad (\text{B.8})$$

où $U_0(t - t_f) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_{rot}(t-t_f)}$ représente le propagateur associé à l'évolution libre du système une fois le champ éteint et $U_1(t_f, t_i)$ représente le propagateur qui détermine l'évolution du système sous l'influence de l'interaction $H_{int}(t)$. Pendant l'interaction, il n'existe pas de solution analytique pour le propagateur $U_1(t_f, t_i)$ car l'interaction au temps t ne commute pas avec elle même au temps t' . Cependant, si le champ utilisé a une durée très courte, c'est-à-dire si $\Delta E\tau_p \ll 1$, où ΔE est la différence d'énergie maximum de la transition excitée par le champ, nous pouvons déterminer une solution approchée pour le propagateur $U_1(t_f, t_i)$. Dans ce régime, communément appelé régime soudain, l'enveloppe temporelle de l'éclairement $\mathcal{E}_p^2(t)$ peut en effet être approximé à un Dirac $\delta(t)$ d'aire \mathcal{E}_0 vérifiant :

$$\mathcal{E}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_p^2(t)dt \quad (\text{B.9})$$

En utilisant cette expression, nous devons finalement résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour l'interaction suivante :

$$H_{int}(t) = -\frac{1}{4}(\vec{\alpha}_L \cdot \vec{e}_p) \cdot \vec{e}_p \mathcal{E}_0 \delta(t). \quad (\text{B.10})$$

En utilisant le changement de représentation :

$$U_1(t_f, t_i) = U_0(t_f - 0^+)U_1'(0^+, 0^-)U_0(0^- - t_i) \quad (\text{B.11})$$

où $U_0(0^- - t_0)$ représente le propagateur qui fait évoluer le système de l'instant initial t_0 à l'instant 0^- , $U_1'(0^+, 0^-)$ représente le propagateur pendant l'interaction au temps $t = 0$ et $U_0(t_f - 0^+)$ propage le système jusqu'au temps t_f , nous obtenons alors

$$U_1'(0^+, 0^-) = e^{\frac{i}{4\hbar} \mathcal{E}_0(\vec{\alpha}_L \cdot \vec{e}_p) \cdot \vec{e}_p} \quad (\text{B.12})$$

En utilisant l'expression (B.11), le propagateur pendant l'interaction s'écrit finalement :

$$U_1(t_f, t_i) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_{rot} t_f} e^{\frac{i}{4\hbar} \mathcal{E}_0(\vec{\alpha}_L \cdot \vec{e}_p) \cdot \vec{e}_p} e^{\frac{i}{\hbar} H_{rot} t_i}. \quad (\text{B.13})$$

Nous notons $C_{J,\tau,M}^{J_0,\tau_0,M_0}$ les éléments de transition entre les deux états purs $|J, \tau, M\rangle$ et $|J_0, \tau_0, M_0\rangle$ de l'opérateur U_1 :

$$C_{J,\tau,M}^{J_0,\tau_0,M_0} = \langle J, \tau, M | U_1(t_f, t_i) | J_0, \tau_0, M_0 \rangle \quad (\text{B.14})$$

En utilisant l'expression (B.8), l'état du système après interaction s'écrit :

$$|\Psi(t > t_f)\rangle = \sum_{J,\tau,M} C_{J,\tau,M}^{J_0,\tau_0,M_0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{J,\tau,M}(t-t_f)} |J, \tau, M\rangle \quad (\text{B.15})$$

L'action du champ est d'induire une superpositions cohérente d'états rotationnels au sein du niveau vibrationnel et électronique fondamental de la molécule.

B.3 Cas intermédiaire entre le régime soudain et le régime adiabatique

Lorsque $\Delta E \tau_p \leq 1$, le système n'est plus en régime soudain pur. Dans ce régime, dit non-adiabatique, l'évolution du système pendant l'interaction avec le champ est résolue itérativement en utilisant le propagateur approximé suivant :

$$U_1(t + \Delta t, t) \simeq e^{-\frac{i}{\hbar} (H_{rot} + H_{int}(t + \Delta t/2)) \Delta t}. \quad (\text{B.16})$$

L'interaction conduit aussi à une superposition cohérente d'états rotationnels à la fin de l'impulsion t_f qui évolue ensuite librement dans le temps selon l'expression (B.15).

B.4 Moyennage thermique

A température non nulle et à l'équilibre thermodynamique, le système moléculaire à $t = t_i$ est décrit par l'opérateur densité suivant :

$$\rho(t = t_0) = \sum_{J_0,\tau_0,M_0} \rho_{J_0,\tau_0,M_0} |J_0, \tau_0, M_0\rangle \langle J_0, \tau_0, M_0| \quad (\text{B.17})$$

L'évolution temporelle du système après l'impulsion est alors donnée en remplaçant dans l'équation (B.17) les états propres $|J_0, \tau_0, M_0\rangle$ par le vecteur d'état du système après interaction $|\Psi(t > t_f)\rangle$ déterminer en (B.15) :

$$\rho(t > t_f) = \sum_{J,\tau,M} \rho_{J_0,\tau_0,M_0} |\Psi(t > t_f)\rangle \langle \Psi(t > t_f)| \quad (\text{B.18})$$

ρ_{J_0,τ_0,M_0} représente les populations des états initiaux et les éléments diagonaux de $\rho(t > t_f)$ les populations après le passage de l'impulsion.

B.5 Termes d'interaction

Excepté pour les molécules sphériques, le terme $(\vec{\alpha} \cdot \vec{e}_p) \cdot \vec{e}_p$ fait intervenir les différents cosinus directeurs entre le repère moléculaire et le repère du laboratoire. Pour déterminer les coefficients $C_{J,\tau,M}^{J_0,\tau_0,M_0}$, il est donc nécessaire de déterminer les éléments matriciels de ces opérateurs dans la base propre $|J, \tau, M\rangle$ moléculaire. Cependant, il n'existe pas d'expression analytique des états propres $|J, \tau, M\rangle$. Nous pouvons néanmoins exprimer les états propres $|J, \tau, M\rangle$ dans la base propre d'une molécule symétrique $|J, K, M\rangle$ où K est la projection du moment cinétique sur l'axe Z moléculaire :

$$|J, \tau, M\rangle = A_{J,K,M} |J, K, M\rangle. \quad (\text{B.19})$$

$A_{J,K,M}$ est l'opérateur permettant le changement de base et est calculé par diagonalisation numérique. Connaissant les éléments matriciels des cosinus directeurs dans la base propre $|J, K, M\rangle$, nous pouvons en déduire les éléments dans la base $|J, \tau, M\rangle$ en utilisant cette dernière expression.

B.6 Éléments matriciels des cosinus directeurs

Pour déterminer les éléments matriciels des cosinus directeurs, il convient de passer en notation complexe. Pour cela, nous réalisons le changement de coordonnées suivant :

$$T \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(X + iY)/\sqrt{2} \\ Z \\ (X - iY)/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.20})$$

où T est la matrice qui permet le changement de coordonnées. La relation liant les deux repères, celui du repère du laboratoire et le repère moléculaire, s'écrit alors :

$$T \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = (TR^{-1}T^{-1})T \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{B.21})$$

soit :

$$\begin{pmatrix} -(X + iY)/\sqrt{2} \\ Z \\ (X - iY)/\sqrt{2} \end{pmatrix} = R_c \begin{pmatrix} -(x + iy)/\sqrt{2} \\ z \\ (x - iy)/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.22})$$

La matrice de rotation en notation complexe a pour expression [131] :

$$\begin{aligned} R_c &= \begin{pmatrix} \lambda_{1,1} & \lambda_{1,0} & \lambda_{1,-1} \\ \lambda_{0,1} & \lambda_{0,0} & \lambda_{0,-1} \\ \lambda_{-1,1} & \lambda_{-1,0} & \lambda_{-1,-1} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{i\phi} \frac{(1+\cos\theta)}{2} e^{i\chi} & -e^{i\phi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & e^{i\phi} \frac{(1-\cos\theta)}{2} e^{-i\chi} \\ e^{i\chi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \cos\theta & -e^{-i\chi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ e^{-i\phi} \frac{(1-\cos\theta)}{2} e^{i\chi} & e^{-i\phi} \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & e^{-i\phi} \frac{(1+\cos\theta)}{2} e^{-i\chi} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

$\lambda_{0,0}$ représente le cosinus directeur entre l'axe Z moléculaire et l'axe z du laboratoire. Dans la base moléculaire $|J, K, M\rangle$, nous pouvons écrire [131] :

$$\begin{aligned} \lambda_{0,0}|J, K, M\rangle &= \frac{MK}{J(J+1)}|J, K, M\rangle \\ &+ \frac{1}{J+1} \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} |J+1, K, M\rangle \\ &+ \frac{1}{J} \left[\frac{(J^2 - M^2)(J^2 - K^2)}{(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} |J-1, K, M\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Pour obtenir l'action de $\cos^2 \theta$ sur un état $|J, K, M\rangle$, il faut réappliquer sur le résultat précédent l'opérateur $\lambda_{0,0}$. Nous obtenons alors les éléments de matrice suivant :

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \cos^2 \theta | J, K, M \rangle &= \left[\frac{MK}{J(J+1)} \right]^2 \\ &+ \frac{1}{(J+1)^2} \frac{((J+1)^2 - M^2)((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(2J+3)} \\ &+ \frac{1}{J^2} \frac{(J+M)(J-M)(J+K)(J-K)}{(2J+1)(2J-1)} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\begin{aligned} \langle J+1, K, M | \cos^2 \theta | J, K, M \rangle &= \frac{2MK}{J(J+1)(J+2)} \\ &\times \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} \langle J+2, K, M | \cos^2 \theta | J, K, M \rangle &= \frac{1}{(J+1)(J+2)(2J+3)} \\ &\times \left[\frac{((J+2)^2 - M^2)((J+2)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)((J+1)^2 - K^2)}{(2J+3)(2J+5)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

que nous pouvons écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$\begin{aligned} \langle J', K', M' | \cos^2 \theta | J, K, M \rangle &= \delta_{K',K} \delta_{M',M} \\ &\times [A_{K,M}^J \delta_{J',J} + B_{K,M}^J \delta_{J',J+1} + B_{K,M}^J \delta_{J',J-1} + C_{K,M}^J \delta_{J',J+2} + C_{K,M}^J \delta_{J',J-2}] \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Les éléments matriciels des autres cosinus directeurs sont déterminés de la même manière. Dans la base moléculaire $|J, K, M\rangle$, nous avons les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\pm 1,0}|J, K, M\rangle &= \frac{\pm K}{J(J+1)} \left[\frac{(J \mp M)(J \pm M + 1)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} |J, K, M \pm 1\rangle \\
 &- \frac{1}{J} \left[\frac{(J \mp M)(J \mp M - 1)(J + K)(J - K)}{2(2J - 1)(2J + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} |J - 1, K, M \pm 1\rangle \\
 &+ \left[\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)(J + K + 1)(J - K + 1)}{2(2J + 1)(2J + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \frac{1}{J+1} |J + 1, K, M \pm 1\rangle
 \end{aligned} \tag{B.29}$$

$$\begin{aligned}
 \lambda_{0,\pm 1}|J, K, M\rangle &= \frac{\mp M}{J(J+1)} \left[\frac{(J \mp K)(J \pm K + 1)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} |J, K \pm 1, M\rangle \\
 &- \frac{1}{J} \left[\frac{(J + M)(J - M)(J \mp K)(J \mp K - 1)}{2(2J - 1)(2J + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} |J - 1, K \pm 1, M\rangle \\
 &+ \left[\frac{(J + M + 1)(J - M + 1)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{2(2J + 1)(2J + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \frac{1}{J+1} |J + 1, K \pm 1, M\rangle
 \end{aligned} \tag{B.30}$$

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\pm 1,\pm 1}|J, K, M\rangle &= \left[\frac{(J \mp K)(J \mp M)(J \pm K + 1)(J \pm M + 1)}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \frac{1}{J(J+1)} |J, K \pm 1, M \pm 1\rangle \\
 &+ \left[\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{4(2J + 1)(2J + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \frac{1}{J+1} |J + 1, K \pm 1, M \pm 1\rangle \\
 &+ \left[\frac{(J \mp M)(J \mp M - 1)(J \mp K)(J \mp K - 1)}{4(2J - 1)(2J + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
 &\times \frac{1}{J} |J - 1, K \pm 1, M \pm 1\rangle
 \end{aligned} \tag{B.31}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{\pm 1, \mp 1} |J, K, M\rangle &= \left[\frac{(J \pm K)(J \mp M)(J \mp K + 1)(J \pm M + 1)}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{-1}{J(J+1)} |J, K \mp 1, M \pm 1\rangle \\
&+ \left[\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)(J \mp K + 1)(J \mp K + 2)}{4(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{1}{J+1} |J+1, K \mp 1, M \pm 1\rangle \\
&+ \left[\frac{(J \mp M)(J \mp M - 1)(J \pm K)(J \pm K - 1)}{4(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{1}{J} |J-1, K \mp 1, M \pm 1\rangle \tag{B.32}
\end{aligned}$$

Puisque les cosinus directeurs sont des combinaisons linéaires de ces opérateurs, en utilisant ces quatre relations, nous pouvons obtenir les éléments matriciels de tous les cosinus directeurs dans la base $|J, K, M\rangle$. Ces calculs sont relativement longs et fastidieux. Une façon simple et rapide pour les réaliser consiste à utiliser le logiciel Mapple. A titre d'exemple, nous avons calculé l'action du cosinus directeur $\cos^2 \theta_{zY}$ sur un état $|J, K, M\rangle$. En notation complexe, il s'écrit :

$$\cos^2 \theta_{zY} = -\frac{1}{2}(\lambda_{0,1} + \lambda_{0,-1})^2. \tag{B.33}$$

On trouve alors :

$$\begin{aligned}
\langle J, K, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= \frac{M^2}{4J^2(J+1)^2} \\
&\times [(J+K)(J-K+1) + (J-K)(J+K+1)] \\
&+ \frac{1}{4(J+1)^2} \left[\frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \right] \\
&\times [(J+K+2)(J+K+1) + (J-K+2)(J-K+1)] \\
&+ \frac{1}{4J^2} \left[\frac{(J^2 - M^2)}{(2J-1)(2J+1)} \right] \\
&\times [(J-K)(J-K-1) + (J+K)(J+K-1)] \tag{B.34}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle J, K+2, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= \left[\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} + \frac{(J^2 - M^2)}{4J^2(2J-1)(2J+1)} \right] \\
&\times [(J-K)(J-K-1)(J+K+1)(J+K+2)]^{\frac{1}{2}} \\
&+ [(J-K)(J+K+1)(J-K-1)(J+K+2)]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{M^2}{4J^2(J+1)^2} \tag{B.35}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle J+1, K, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= -\frac{KM}{J(J+1)(J+2)} \\
&\times \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)((J+1)^2 - K^2)}{(2J+1)(2J+3)} \right] \tag{B.36}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle J+1, K+2, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= [(J+K+3)(J+K+2)(J+K+1)(J-K)]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{M}{2(J+1)J(J+2)} \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{B.37}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle J+2, K, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= -\frac{1}{2(J+1)(J+2)} \\
&\times [(J-K+2)(J-K+1)(J+K+2)(J+K+1)]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)((J+2)^2 - M^2)}{(2J+1)(2J+3)^2(2J+5)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{B.38}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle J+2, K+2, M | \cos^2 \theta_{zY} | J, K, M \rangle &= -\frac{1}{4(J+1)(J+2)} \\
&\times ((J+K+4)(J+K+3)(J+K+2)(J+K+1))^{\frac{1}{2}} \\
&\times \left[\frac{((J+1)^2 - M^2)((J+2)^2 - M^2)}{(2J+1)(2J+3)^2(2J+5)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{B.39}
\end{aligned}$$

Ce terme induit des transitions vérifiant $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ et $\Delta K = 0, \pm 2$.

C. INTERACTION AVEC UN CHAMP POLARISÉ ELLIPTIQUEMENT

Considérons un champ électrique polarisé elliptiquement dans le plan xOy de la forme :

$$\vec{E} = \mathcal{E}_p(t)[a \cos(\omega t) \vec{x} + b \sin(\omega t) \vec{y}]. \quad (\text{C.1})$$

L'interaction entre ce champ et un ensemble de molécules linéaires est donnée par le hamiltonien suivant :

$$H_{\text{ellip}} = -\frac{\Delta\alpha}{4} \mathcal{E}_p^2(t) [(b^2 - a^2) \cos^2 \theta_{yZ} - a^2 \cos^2 \theta_{zZ}] \quad (\text{C.2})$$

où θ_{yZ} et θ_{zZ} représentent respectivement les angles entre l'axe moléculaire Z et les axes y et z . Dans le cas particulier où le champ est polarisé linéairement selon y , le hamiltonien d'interaction se réduit à :

$$H_{\text{lin-}y} = -\frac{\Delta\alpha}{4} \mathcal{E}_p^2(t) \cos^2 \theta_{yZ} \quad (\text{C.3})$$

et si le champ est polarisé circulairement dans le plan xOy , il devient :

$$H_{\text{circ}} = \frac{\Delta\alpha}{8} \mathcal{E}_p^2(t) \cos^2 \theta_{zZ}. \quad (\text{C.4})$$

La dynamique rotationnelle engendrée par le champ est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H_{\text{tot}} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{C.5})$$

où $|\Psi(t)\rangle$ est l'état de la molécule et $H_{\text{tot}} = H_{\text{rot}} + H_{\text{int}}$, $\text{int}=\text{ellip}, \text{circ}, \text{lin}$. En considérant que la molécule se trouve à l'instant initial $t = t_i$ dans un de ses états propres, c'est-à-dire $|\Psi(t = t_i)\rangle = |J_0, M_0\rangle$, alors le vecteur d'état de la molécule au temps t peut s'écrire :

$$|\Psi(t > t_i)\rangle = U(t, t_i) |\Psi(t = t_i)\rangle \quad (\text{C.6})$$

où $U(t, t_i)$ est le propagateur (ou opérateur d'évolution) qui permet de relier à deux instants différents l'état du système. En injectant dans l'équation (C.5) cette expression, nous obtenons l'équation d'évolution associée au propagateur :

$$i\hbar \frac{dU(t, t_i)}{dt} = H_{\text{tot}} U(t, t_i). \quad (\text{C.7})$$

En régime soudain, la résolution de l'équation différentielle pour les hamiltoniens (C.2), (C.3) et (C.4) donne les propagateurs suivants :

$$U_{ellip}(t, 0) = e^{-iJ^2 Bt/\hbar} e^{i\xi(b^2-a^2)\cos^2\theta_{yZ}} e^{-i\xi a^2 \cos^2\theta_{zZ}}, \quad (C.8)$$

$$U_{lin-y}(t, 0) = e^{-iJ^2 Bt/\hbar} e^{i\xi \cos^2\theta_{yZ}}, \quad (C.9)$$

$$U_{circ}(t, 0) = e^{-iJ^2 Bt/\hbar} e^{-i\xi \cos^2\theta_{zZ}/2}. \quad (C.10)$$

ξ représente une aire effective et est définie par :

$$\xi = \frac{\Delta\alpha}{4\hbar} \int \mathcal{E}_p^2(t) dt. \quad (C.11)$$

La phase globale dans les expressions des propagateurs a été omise puisqu'elle n'intervient pas dans la dynamique rotationnelle. Le propagateur (C.8) peut être interprété comme le produit de deux propagateurs, celui obtenu pour un champ polarisé linéairement selon l'axe y d'aire effective $(b^2 - a^2)\xi$ et celui obtenu pour un champ polarisé circulairement dans le plan xOy d'aire effective $a^2\xi$. Comme les deux opérateurs $\cos^2\theta_{yZ}$ et $\cos^2\theta_{zZ}$ commutent, l'interaction peut être décomposée en deux interactions indépendantes. Les valeurs moyennes $(\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{ellip}$, $i = x, y, z$ peuvent alors être calculées comme la superposition de deux quantités correspondant à l'action des deux champs :

$$\begin{aligned} (\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{ellip} &= (\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{lin-y, (b^2-a^2)} \\ &\quad + (\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{circ, -a^2} \end{aligned} \quad (C.12)$$

Le premier terme est calculé pour un champ polarisé linéairement selon y avec une aire effective $\xi(b^2 - a^2)$ et le second terme est calculé avec un champ polarisé circulairement avec une aire effective $-\xi a^2$.

Déterminons $(\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{ellip}$ pour $i = y$. Dans le régime intermédiaire d'éclairement, le premier terme de l'expression (C.12) est donnée par l'expression (2.47) en remplaçant ξ par l'aire effective $\xi(b^2 - a^2)$:

$$(\langle \cos^2\theta_{iZ} \rangle - 1/3)_{lin-y, (b^2-a^2)} \simeq \xi(b^2 - a^2)[\delta + \kappa f(t)]. \quad (C.13)$$

Il reste donc à calculer le second terme de l'expression (C.12). Pour un champ polarisé circulairement, il n'y a pas de direction d'alignement privilégiée dans le plan xOy . Les deux cosinus directeurs $\langle \cos^2\theta_{xZ} \rangle_{circ}$ et $\langle \cos^2\theta_{yZ} \rangle_{circ}$ sont donc égaux. En utilisant la propriété $\sum_i \cos^2\theta_{iZ} = 1$,

nous pouvons donc écrire :

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3)_{circ, -a^2} = -1/2(\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle - 1/3)_{circ, -a^2}. \quad (C.14)$$

La quantité $(\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle - 1/3)_{circ, -a^2}$ dans un régime intermédiaire d'éclairement est estimée à partir de l'expression (2.47) en remplaçant ξ par l'aire effective $-\xi a^2$, ce qui donne finalement :

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3)_{circ, -a^2} \simeq \frac{a^2}{2} \xi [\delta + \kappa f(t)]. \quad (C.15)$$

En sommant les deux relations (C.13) et (C.15), nous obtenons :

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3)_{ellip} \simeq \xi (b^2 - a^2/2) [\delta + \kappa f(t)]. \quad (C.16)$$

En exécutant le même calcul pour $i = x, z$, nous obtenons les expressions suivantes pour les cosinus directeurs en régime intermédiaire d'éclairement :

$$(\langle \cos^2 \theta_{xZ} \rangle - 1/3)_{ellip} \simeq \xi (a^2 - b^2/2) [\delta + \kappa f(t)] \quad (C.17)$$

$$(\langle \cos^2 \theta_{yZ} \rangle - 1/3)_{ellip} \simeq \xi (b^2 - a^2/2) [\delta + \kappa f(t)] \quad (C.18)$$

$$(\langle \cos^2 \theta_{zZ} \rangle - 1/3)_{ellip} \simeq -\frac{\xi}{2} [\delta + \kappa f(t)] \quad (C.19)$$

D. SYSTÈME LASER

Le laser utilisé pendant cette thèse est un laser femtoseconde à double sortie amplifié suivant la technique d'amplification à dérive de fréquence CPA (chirp pulse amplification). Il est constitué des différents étages représentés sur la figure D.1.

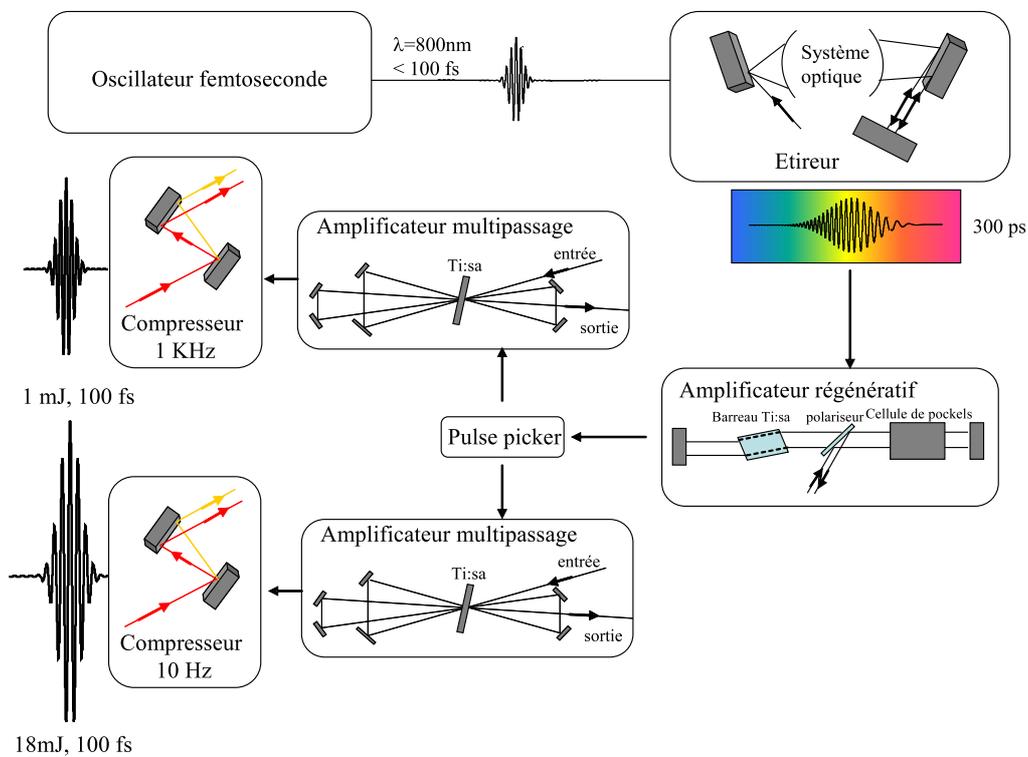


Fig. D.1: Système laser.

Le premier étage est constitué d'un oscillateur femtoseconde pompé par un laser Verdi. Le Verdi est un laser compact solide pompé par diodes et doublé dans un cristal de LBO. Le milieu amplificateur utilisé est du Nd : vanadate (Nd :YVO₄). Le rayonnement continu émis après doublage a une puissance de 5 W et une longueur d'onde de 532 nm. Le rayonnement pompe un oscillateur femtoseconde COHERENT MIRA 900 Ti :Sa. Le blocage de mode repose sur l'effet Kerr (auto focalisation par effet Kerr dans le barreau de Ti :Sa). La longueur d'onde

d'émission est comprise entre 750 nm et 850 nm et le réglage de la longueur d'onde centrale s'effectue à l'aide d'un filtre biréfringent (filtre de Lyot). En sortie d'oscillateur, nous obtenons un train d'impulsions cadencé à 76 MHz. Chaque impulsion possède une largeur spectrale d'environ 12-13 nm pour une durée de 70-80 fs. L'énergie est de quelques nanojoules.

Dans l'amplificateur CPA, les impulsions sont étirées jusqu'à 300 ps à l'aide d'un dispositif à réseaux. Elles sont ensuite amplifiées dans un amplificateur régénératif doté d'un barreau de Ti :Sa pompé par un laser compact Nd :YLF doublé à 527 nm et qui délivre des impulsions de 20 mJ cadencé à 1 kHz. Un "pulse picker" est ensuite utilisé pour aiguiller une impulsion du train vers un amplificateur multipassage Ti :Sa pompé par un laser Nd :Yag cadencé à 10 Hz tandis que le reste des impulsions est envoyé dans un amplificateur multipassage Ti :Sa pompé par le même laser que celui utilisé dans l'amplificateur régénératif.

Chaque train d'impulsions est ensuite envoyé dans des compresseurs séparés dont le rôle est de recompresser les différentes composantes spectrales des impulsions. Les caractéristiques des impulsions sur chaque sortie sont données dans le tableau D.1.

Sortie	1 kHz	10 Hz
Longueur d'onde centrale	800 nm	800 nm
énergie	1 mJ	18 mJ
Largeur spectrale (FWHM)	~ 10 nm	~ 10 nm
Durée (FWHM)	90-100 fs	90-100 fs
Polarisation	linéaire	linéaire

Tab. D.1: Caractéristiques des impulsions laser en sortie de la chaîne. (FWHM) : largeur à mi-hauteur en éclairnement.

E. OPTIMISATION DE L'ALIGNEMENT PAR MISE EN FORME D'IMPULSION LASER

E.1 Introduction

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés dans le but de contrôler la dynamique d'alignement post-impulsionnel. En façonnant le profil temporel de l'impulsion, l'alignement peut en effet être supprimé [27, 132, 133], la période de rephasage du paquet d'onde peut être contrôlée [134] ou la forme des transitoires peut être modifiée [135, 136]. Le degré d'alignement post-impulsionnel qui peut être atteint par une seule impulsion est limité. Pour une impulsion gaussienne limitée par transformée de Fourier, il existe en effet un éclaircissement pour laquelle l'alignement sature. De récents travaux se sont concentrés sur la possibilité d'augmenter cet alignement. Expérimentalement, deux approches ont été utilisées avec succès. La première, qui combine une impulsion ultra-courte à une impulsion longue, a été appliquée pour augmenter l'alignement de la molécule d'iodobenzène [137]. La deuxième, proposée par Leibscher et *coll.* [127, 128], consiste à utiliser un train d'impulsions ultra-courtes. En optimisant les éclaircissements et les délais entre impulsions, le degré d'alignement est alors augmenté significativement. Cette stratégie a été démontrée expérimentalement en utilisant deux impulsions séparées d'un temps bien spécifique dans la molécule N_2 [129], dans le tert-butyl iodide [$IC(CH_3)_3$] [138] et dans l'iodobenzène [139]. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté expérimentale de produire un grand nombre d'impulsions. Une approche alternative à ces deux stratégies consiste à façonner le profil temporel du champ. Expérimentalement, cette opération peut être réalisée simplement à partir d'un dispositif de mise en forme d'impulsions. Dans ce dispositif, les différentes composantes spectrales du champ sont séparées spatialement et leurs phases sont modifiées à l'aide d'un masque à cristaux liquides pixélisé [140]. Le nombre de paramètres ajustables dépend alors du nombre de "pixels" utilisé pour contrôler la phase spectrale. Ce dispositif, combiné à un algorithme d'évolution permet

de déterminer la forme d'impulsion la plus adaptée à un objectif fixé au départ sans qu'il y ait besoin de connaître d'informations sur le système moléculaire étudié. Elle a été proposée pour la première fois par Judson et Rabitz [141] en 1992. Un algorithme d'évolution fonctionne itérativement. En désignant et en testant expérimentalement différentes formes temporelles, l'algorithme construit à travers un darwinisme artificiel de nouvelles formes temporelles basées sur les meilleurs résultats expérimentaux obtenus avec les formes testées. Cette stratégie a été utilisée récemment par différents groupes [135,142], qui ont montré la difficulté de l'appliquer à l'alignement moléculaire.

Cette annexe a pour but de démontrer théoriquement l'efficacité de cette stratégie. Les simulations ont été réalisées dans des conditions d'éclairement, de température et de mise en forme réalistes expérimentalement. La forme d'impulsion optimale est synthétisée itérativement par un algorithme d'évolution combiné à un calcul en régime non perturbatif de la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$. En manipulant la phase spectrale d'une impulsion de 100 femtosecondes sur 128 paramètres, nous montrons que l'alignement de la molécule O₂ et N₂ est considérablement augmenté à énergie constante. Ces molécules ont été choisies pour limiter les temps de calcul qui peuvent être très longs du fait de la procédure itérative utilisée.

E.2 Résultats

PHYSICAL REVIEW A **75**, 031403(R) (2007)**Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses**

E. Hertz, A. Rouzée, S. Guérin, B. Lavorel, and O. Faucher

Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS - Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

(Received 4 December 2006; published 15 March 2007)

We theoretically demonstrate the optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped femtosecond laser pulses. The effect is assessed in O_2 at $T=60$ K under realistic conditions of intensity and pulse shaping. The spectral laser phase is sampled through 128 control parameters and a self-learning evolutionary algorithm combined with a nonperturbative regime calculation is used in order to design the specific phase that maximizes the degree of alignment. The postpulse molecular alignment appears significantly enhanced compared to a Fourier-transform-limited pulse of same energy. The analysis of the target state reveals that the solution is close to the optimal one.

DOI: [10.1103/PhysRevA.75.031403](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.031403)

PACS number(s): 42.50.Hz, 32.80.Lg, 33.80.-b

Laser-induced spatial manipulation of molecules has become a subject of growing interest in the last decade covering a range of applications in chemical reactions, surface processing, and ultrafast optics [1]. It is now well established that molecules with an anisotropic polarizability exposed to a strong laser pulse experience alignment. In the case of non-resonant short pulses (short with respect to the rotational period), periodic transient molecular alignment takes place after the end of the pulse [2–4] as a result of the subsequent dephasing and rephasing of the rotational wave packet formed in the vibronic ground state of the molecule. This so-called postpulse molecular alignment is particularly valuable for applications requiring a sample of aligned molecules under *field-free* conditions. In this view, a number of works have focused on the possibility of controlling the dynamics of postpulse alignment. By tailoring the laser pulse shapes, switching of alignment [5,6], control of the rephasing period [7], and control of the transient shapes [8] have been demonstrated. A specific elliptical polarization has been also exploited in order to establish an alternation of alignment along two perpendicular axes [9]. Since the degree of molecular alignment that can be reached with a single ultrashort laser pulse is known to be intrinsically limited, recent efforts have concentrated on the possibility of enhancing the total alignment. The maximization of alignment or orientation using a monotonically convergent algorithm has been recently investigated theoretically [10] but the outcome optimal field, found in the microwave part of the spectrum, is rather difficult to implement for practical applications. Experimentally, two alternative approaches have been tested. The first one, combining short and long pulses, has been successfully applied to enhance alignment of the iodobenzene molecule [11]. The second one, proposed by Leibscher *et al.* [12], relies on a sequence of several pulses. Such a multipulse strategy is based on optimal control theory in a space of parameters related to the relative peak intensities and delays between the pulses. The dimension of this space is for practical applications rather low due to the small number of pulses that can be reasonably used. It has been shown experimentally that a bipulse offers already a significant enhancement of the alignment in asymmetric top [13] and symmetric top [14] molecules. An alternative approach consists of designing the spectral phase of a single pulse with a large search space related to the available number of pixels con-

trolling the phase. Recent attempts reported by different groups have revealed the complexity of this task [8,15]. This Rapid Communication aims at demonstrating the efficiency of such optimizations under realistic conditions of intensity, temperature, and pulse shaping in regard to the potentialities offered by the available pulse shapers. The optimal pulse shapes are synthesized iteratively using an evolutionary algorithm in a feedback loop. The investigation is conducted in O_2 because it is a molecule of fundamental interests in the field of molecular alignment and because its rotational constant leads to calculation times suitable with the time-consuming iterative procedure of a learning algorithm. We show theoretically that the field-free molecular alignment at a temperature of 60 K under constraint of constant energy is significantly enhanced by appropriately manipulating the spectral phase of a femtosecond laser pulse. The mechanism of control is analyzed and the solution reached by the algorithm after the optimization procedure is found to be very close to the target density matrix [16]. This approach appears superior to the bipulse strategy in terms of induced ionization since it requires a lower peak intensity. This property is related to the difference in the control mechanism of both approaches. The phase-shaping strategy adapts indeed predominantly the phase of the wave packet in contrast to the bipulse strategy that yields a broader wave packet.

The complex electric field considered for the pulse inducing the molecular alignment is written as

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\omega) e^{i\phi(\omega)} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (1)$$

where $\phi(\omega)$ denotes the spectral phase and $\varepsilon(\omega)$ the spectral amplitude. $\varepsilon(\omega)$ is taken Gaussian with a full width at half maximum associated to a Fourier transform limited (FTL) pulse of 100 femtoseconds (fs). For concreteness, the spectral phase is controlled, like with the most common spatial light modulator [17], through 128 pixels equally distributed across the spectrum, i.e.,

$$\phi(\omega) = \sum_{n=-63}^{n=64} \Pi\left(\frac{\omega - \omega_n}{\Delta\omega}\right) \phi_n, \quad (2)$$

with $\Pi(x)=1$ for $|x|\leq 1/2$ and $\Pi(x)=0$ for $|x|>1/2$. ω_n , ϕ_n stand for the central pulsation and the applied phase of

HERTZ *et al.*PHYSICAL REVIEW A **75**, 031403(R) (2007)

the n th pixel while $\Delta\omega$ refers to the spectral sampling, i.e., the pulsation difference between two adjacent pixels ($\Delta\omega=0.8\times 10^{12}$ rad/s here). The control is exercised in the present work by modifying the phase ϕ_n of the 128 pixels independently. These control parameters span over 2π and correspond to the genes of an individual for the evolutionary algorithm. Briefly, the algorithm starts with a population of 60 individuals randomly selected. The fitness of each individual is assessed by calculating the molecular alignment produced by the corresponding pulse shape as explained later on. At each new generation, the 10 fittest individuals (i.e., those achieving the largest alignment) are cloned and the algorithm generates from these “parents” 50 new individuals or “children” through both crossover and mutation. The mutation procedure is twofold. For half of the children, the phase of very few genes (about 1–2 %) is changed totally randomly while for the others, the phase of about 10% of the genes is modified by adding a random value within a range that is reduced along the optimization procedure. The algorithm produces thus a new population based on the success of the previous one and iteratively adapts the fitness of the population for the sought after effect. A large variety of pulse shapes can be synthesized with the present pulse-shaping technique. Nevertheless, the quality of the desired output wave form can be degraded by the pixelization of the spectral phase shaping. The main effect [18] is to introduce temporal replica with a period of $2\pi/\Delta\omega=7.8$ ps modulated by a sinc($\Delta\omega t/2$) envelope corresponding to the Fourier transformation of the top hat pixel shape [defined by the Π function in Eq. (2)]. Experimentally, the temporal shaping is governed additionally by a Gaussian envelope due to the spatial beam profile in the phase mask. The product of the Gaussian and sinc terms is known as the “time window.”

The molecular alignment is characterized by the quantity $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ where θ stands for the angle between the molecular axis and the field polarization. For a given spectral phase $\phi(\omega)$, the pulse intensity envelope is computed using Eq. (1). Considering a molecule initially in a state $|J_0, M_0\rangle$ (labeling the rotational and the magnetic quantum numbers), the wave function of the system after the interaction with the field is calculated by solving the time-dependent Schrödinger equation. The quantity $\langle \cos^2 \theta \rangle_{|J_0, M_0\rangle}(t)$ is then evaluated and the averaging over the thermal distribution of rotational states is performed to provide $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ [3]. For O_2 , only rotational states with odd J_0 values are populated. A set of $J=1-49$ in the vibronic ground state of the molecule has been used for the calculation since almost no excited electronic and vibrational states are thermally populated at the investigated temperature. Transient molecular alignment is expected to occur every $t=1/(8Bc)$ with a full revival period $T_r=1/(2Bc)$ where B is the rotational constant ($B=1.436$ cm $^{-1}$ for O_2 giving $T_r=11.7$ ps). The revival shape depends on the laser excitation and the temperature T . In a first trial, the objective predetermined to the algorithm was the optimization of $\langle \cos^2 \theta \rangle$ in O_2 for $T=60$ K at a fixed time delay $t=T_r$. By fixing the optimization time, we approach at best the most favorable experimental conditions in which the degree of alignment is evaluated at a particular delay by a probe pulse without having to scan the complete transient shape as faced

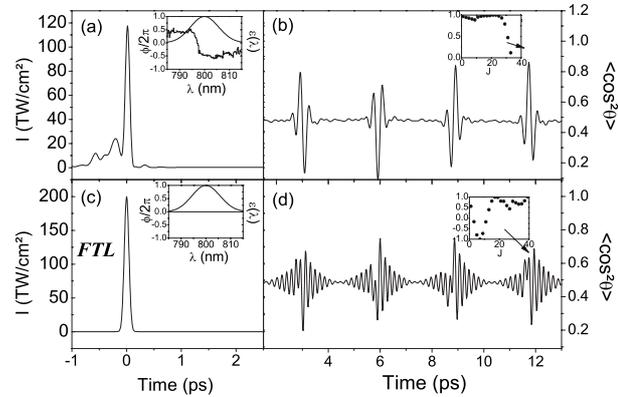


FIG. 1. (a) Optimized pulse shape, (c) FTL pulse. Spectral phases and amplitudes are shown in the insets. (b) and (d) $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ induced, respectively, by these two pulse shapes. The insets in (b) and (d) characterize the rephasing of the wave packet at $t=T_r$, i.e., $\cos(\omega_j T_r + \phi_j)$ vs J (see the text).

in Ref. [8]. The first full revival time is selected as the optimization target since it corresponds to the replica of the zero delay transient alignment where the pulse shaping is exercised. The intensity used for the FTL pulse of this run (i.e., considering $\phi_n=0 \forall n$) is 200 TW/cm 2 . Typically, the convergence of our algorithm for this purpose has been reached after about 60 generations. The spectral phase together with the pulse shape found out by the algorithm are depicted in Fig. 1(a) and the corresponding induced field-free molecular alignment in Fig. 1(b). The comparison with a FTL pulse is displayed in the bottom panels.

While the FTL pulse produces a maximum value of $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.75$, the phase-shaped pulse reaches a value significantly larger $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.86$ with a trace of alignment exhibiting revivals of larger duration. The algorithm succeeds therefore in designing a laser pulse with a better fitness for the issue of alignment by applying (see the inset) a rather simple spectral phase. Interesting insights can be gained into the effects exercised by the pulse shaping through an analysis in the spectral domain. As explained in Ref. [5], the quantity $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ can be developed in terms of Fourier components at Raman frequency ω_j [19], i.e., $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = C_0 + \sum_j a_j \cos(\omega_j t + \phi_j)$. The terms $a_j > 0$ and ϕ_j correspond, respectively, to the amplitude and the phase of the Fourier components that are displayed in Fig. 2 for both FTL and shaped pulses of this investigation. One noticeable feature is the quasilinear phase ϕ_j as the outcome of the optimization. This peculiar result can be interpreted as follows. The alignment at the full revival $t=T_r$ is maximized when $\cos(\omega_j T_r + \phi_j) = 1 \forall J$ and thus for a phase $\phi_j = -\omega_j T_r + k2\pi = -2\pi c B T_r (4J+6) + k2\pi$, with k an integer, if the centrifugal distortion is neglected. It corresponds thus to a linear dependence of ϕ_j vs J with a negative slope. The latter is shown as a full curve in Fig. 2(b) and is fulfilled to a good approximation, for significant values of a_j (i.e., $J \lesssim 25$), by the phase distribution ϕ_j resulting from the excitation with the optimized pulse shape. Based on this interpretation, all the Raman components ω_j should achieve a quite complete rephas-

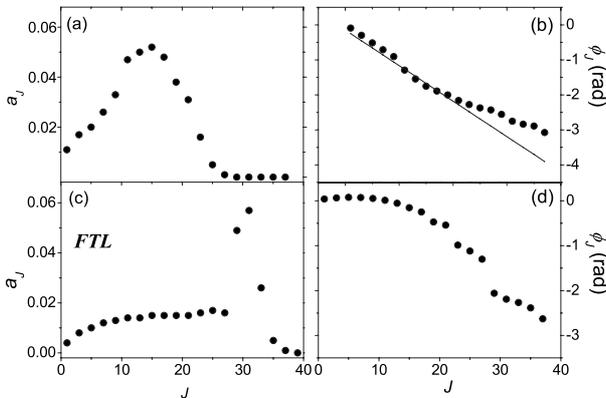


FIG. 2. (a) Amplitude a_J and (b) phase ϕ_J vs J of the Fourier components at Raman frequency of $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ for the optimized pulse shape. (c) and (d) are the same as (a) and (b) for the FTL pulse. The full curve in panel (b) refers to the criteria of complete rephasing of the rotational wave packet (see the text).

ing at $t=T_r$. The latter is confirmed by the inset of Fig. 1(b) displaying the value $\cos(\omega_J T_r + \phi_J)$ vs J . The comparison with the FTL pulse [Fig. 1(d)] is remarkable. While for the FTL pulse the different components exhibit significant dephasing, the algorithm succeeds in designing pulse shape that plays on the relative timing between them to lead in a quasiperfect synchronization at $t=T_r$. The inspection of the amplitudes a_J [Figs. 2(a) and 2(c)] provides further indications as well. A comparison between the FTL and the shaped pulse reveals that the latter tends to promote the excitation of the lower J levels. We argue that the algorithm guides the excitation towards this solution because the low J levels are intrinsically easier to rephase due to their lower energy. One longstanding question in the field of control by feedback-optimized-shaped pulses concerns the occurrence of the “optimal solution.” To address this question, we have followed the procedure described in Ref. [16], where a target density matrix has been defined. It has been shown that the target density matrix provides the optimum alignment that can be reached for a given reduced Hilbert space (defined by the states significantly populated during the interaction). We have analyzed the wave packet resulting from the optimization at $t=T_r$ and the outcome is the achievement of 86% of the target density matrix with a degree of alignment around 97% of the latter. In view of the limitation of the search space, this is a compelling result. It should be noted furthermore that the maximum peak intensity of the tailored pulse [Fig. 1(a)] has been reduced to about 115 TW/cm² due to the energy-constant pulse shaping. This aspect is crucial in regard to ionization. A rough estimation of the ionization probability following the model of Ref. [20] yields a value $P_{\text{ion}} \approx 0.36$ for the shaped pulse drastically reduced compared to the FTL pulse for which the ionization is almost saturated ($P_{\text{ion}} \approx 0.99$). These values are of great importance for an experimental demonstration and the high ionization induced by the FTL pulse is expected to strengthen the enhancement of alignment observed in Fig. 1 for the shaped pulse compared with the FTL pulse. A set of runs performed in similar conditions has confirmed the general features of the present

optimization reflecting its robustness. Other different FTL peak intensities from 50 to 300 TW/cm² have been investigated as well. In particular, for a peak intensity of 50 TW/cm² the algorithm has converged towards the FTL pulse shape and did not succeed in enhancing the alignment. Our investigation confirms thus the general idea that the optimization likely occurs for intensities where the alignment by a FTL pulse is saturated. At $T=60$ K the saturation of the alignment occurs around 100 TW/cm² vs 200 TW/cm² for $T=300$ K. While the optimization at room temperature (attempted in Ref. [8]) is in principle possible, the experimental observation would nevertheless require larger intensity giving rise to important ionization. For $T=60$ K, the algorithm did optimize the alignment for all intensities $I \geq 100$ TW/cm². Corresponding optimized pulse shapes all exhibit similar features, i.e., a long leading edge with several subpeaks prior to a major pulse centered at $t=0$ [Fig. 1(a)]. Although some changes particularly in the leading edge make each pulse specific with respect to the peak intensity, the result is found to be rather robust to the spatial averaging. The recurrent temporal structures observed in the optimized pulse shapes should shed light on the control mechanism. The analysis of the dynamical alignment reveals that the long tail induces a prealignment that reaches its maximum around $t=0$ where the field presents its maximum intensity. The underlying mechanism thus exhibits analogy with the multipulse strategy proposed in Ref. [12] and reported experimentally [13,14] using a sequence of two pulses. We have compared the possibilities offered by both approaches. The alignment with a bipulse in the conditions of temperature and energy of this work is found numerically maximized for a sequence of pulses of intensities $I=40-160$ TW/cm² time delayed by about 3050 fs. The maximum alignment ($\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.86$) is similar to the one obtained with the optimized phase-shaped laser pulse. Although the global alignment is comparable, the control exercised by the bipulse strategy is nevertheless different and less attractive as shown below. The optimized pulse shape leads to a wave packet with precisely adapted phase, while the bipulse favors the creation of a broader wave packet in the J space at the cost of lower rephasing quality. Since the fitness (i.e., the maximum value of $\langle \cos^2 \theta \rangle$) reached by both methods is the same, it cannot be excluded *a priori* that the algorithm could recover the bipulse solution. We argue that the constraints of the present pulse shaping are unfavorable to a bipulse strategy. When using a realistic description of the pixel shape, the pulse shaping with large extent (out to 3 ps) is indeed limited by the time window and inherent replica whereas tailoring located near zero time exhibits a better fidelity. For these reasons, the algorithm has converged towards an alternative pulse shape that is better suited with the 128 pixels control. Although the resulting maximum alignment is similar, the present phase shaping features a crucial benefit. In order to reach the same degree of alignment, the bipulse approach requires a large peak intensity, i.e., 160 TW/cm² vs 115 TW/cm² for the optimized pulse, leading to a high ionization probability ($P_{\text{ion}} \approx 0.85$). This clearly makes the phase-shaping technique superior. The multipulse strategy should imply more than two pulses to reduce the ionization

HERTZ *et al.*PHYSICAL REVIEW A **75**, 031403(R) (2007)

and appears then more complicated to implement experimentally.

To conclude, we have investigated the optimization of postpulse molecular alignment in O₂ by means of phase-shaped fs laser pulses. The alignment at $T=60$ K is shown significantly enhanced using a specific laser pulse shape designed by an evolutionary algorithm. While a bipulse strategy is expected to produce similar global alignment, the solution found out by the present approach appears superior in terms of peak intensity and induced ionization. Further works at $T=100$ K as well as in other molecules (N₂ and CO₂) have corroborated these results. Based on these findings, the phase-shaping of fs laser pulses by self-learning algorithms turns out to be a valuable alternative approach to the multipulse strategy. Optimally shaped laser pulses feature

promising applications in the frame of alignment. As suggested in Ref. [21], the postpulse molecular alignment can be exploited in order to achieve isotopic separation. The basic idea is to provide at a specific time two molecular isotopes with drastically different angular distributions (i.e., one aligned with the other one delocalized). Using the present optimization procedure, we have been able to improve significantly this favorable configuration. This potentiality will be investigated in a future publication.

The authors acknowledge D. Sugny for fruitful discussions. This work was supported by the Conseil Régional de Bourgogne, the CNRS, the ACI "Photonique," and a Marie Curie European Reintegration Grant within the 6th European Community RTD Framework Programme.

-
- [1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
 - [2] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153902 (2001).
 - [3] V. Renard, M. Renard, S. Guérin, Y. T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, and H. R. Jauslin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153601 (2003).
 - [4] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **68**, 023406 (2003).
 - [5] M. Renard, E. Hertz, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher, *Phys. Rev. A* **72**, 025401 (2005).
 - [6] M. Spanner, E. A. Shapiro, and M. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 093001 (2004).
 - [7] M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher, *Phys. Rev. A* **69**, 043401 (2004).
 - [8] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, and L. Bañares, *Phys. Rev. A* **73**, 031401(R) (2006).
 - [9] D. Daems, S. Guérin, E. Hertz, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 063005 (2005).
 - [10] J. Salomon, C. M. Dion, and G. Turinici, *J. Chem. Phys.* **123**, 144310 (2005).
 - [11] M. D. Poulsen, T. Ejdrup, H. Stapelfeldt, E. Hamilton, and T. Seideman, *Phys. Rev. A* **73**, 033405 (2006).
 - [12] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213001 (2003).
 - [13] C. Z. Bisgaard, M. D. Poulsen, E. Péronne, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 173004 (2004).
 - [14] C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A* **73**, 053410 (2006).
 - [15] Ch. Siedschlag, O. M. Shir, Th. Bäck, and M. J. J. Vrakking, *Opt. Commun.* **264**, 511 (2006).
 - [16] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guérin, and H. R. Jauslin, *Phys. Rev. A* **72**, 032704 (2005).
 - [17] A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929 (2000).
 - [18] J. C. Vaughan, T. Feurer, K. W. Stone, and K. A. Nelson, *Opt. Express* **14**, 1314 (2006).
 - [19] $\omega_J = 2\pi c \{B(4J+6) - D[(J+2)^2(J+3)^2 - J^2(J+1)^2]\}$ with D the centrifugal distortion.
 - [20] A. Talebbour, J. Yang, and S. L. Chin, *Opt. Commun.* **163**, 29 (1999).
 - [21] S. Fleischer, I. Sh. Averbukh, and Y. Prior, *Phys. Rev. A* **74**, 041403(R) (2006).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Alignment-dependent strong field ionization of molecules. *Physical Review Letters*, **90** :233003, (2003).
- [2] Z. X. Zhao, X. M. Tong, and C. D. Lin. Alignment-dependent ionization probability of molecules in a double-pulse laser field. *Physical Review A*, **67** :043404, (2003).
- [3] D. Zeidler, A. Staudte, A. B. Bardon, D. M. Villeneuve, R. Dörner, and P. B. Corkum. Controlling attosecond double ionization dynamics via molecular alignment. *Physical Review Letters*, **95** :203003, (2005).
- [4] D. Pavicic, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Direct measurement of the angular dependence of ionization for N₂, O₂, and CO₂ in intense laser fields. *Physical Review Letters*, **98** :243001, (2007).
- [5] D. Pinkham and R. R. Jones. Intense laser ionization of transiently aligned co. *Physical Review A*, 72 :**023418**, (2005).
- [6] K. J. Castle, J. Abbott, X. Peng, and W. Kong. Direction of the transition dipole moment of nitrobenzene determined from oriented molecules in a uniform electric field. *Journal of Chemical Physics*, **113** :1415, (2000).
- [7] J. J. Larsen, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. Controlling the branching ratio of photodissociation using aligned molecules. *Physical Review Letters*, **83** :1123 LP, 1999.
- [8] M. D. Poulsen, E. Skovsen, and H. Stapelfeldt. Photodissociation of laser aligned iodobenzene : Towards selective photoexcitation. *Journal of Chemical Physics*, **117** :2097–2102, (2002).
- [9] D. G. Lappas and J. P. Marangos. Orientation dependence of high-order harmonic generation in hydrogen molecular ions. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **33** :4679, (2000).

-
- [10] R. Velotta, N. Hay, M. B. Mason, M. Castillejo, and J. P. Marangos. High-order harmonic generation in aligned molecules. *Physical Review Letters*, **87** :183901, (2001).
- [11] N. Hay, R. Velotta, M. Lein, R. de Nalda, E. Heesel, M. Castillejo, and J. P. Marangos. High-order harmonic generation in laser-aligned molecules. *Physical Review A*, **65** :053805, (2002).
- [12] R. de Nalda, E. Heesel, M. Lein, R. Hay, N. and Velotta, E. Springate, M. Castillejo, and J. P. Marangos. Role of orbital symmetry in high-order harmonic generation from aligned molecules. *Physical Review A*, **69** :031804, (2004).
- [13] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and Villeneuve D. M. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature, London*, **432** :867, (2004).
- [14] J. Itatani, D. Zeidler, J. Levesque, Michael Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Controlling high harmonic generation with molecular wave packets. *Physical Review Letters*, **94** :123902, (2005).
- [15] K. Miyazaki, M. Kaku, G. Miyaji, A. Abdurrouf, and F.H. M. Faisal. Field-free alignment of molecules observed with high-order harmonic generation. *Physical Review Letters*, **95**(24) :243903, (2005).
- [16] Minemoto S. Kanai T. and Sakai H. Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules. *Nature, London*, **435** :470, (2005).
- [17] T. Kanai, S. Minemoto, and H. Sakai. Ellipticity dependence of high-order harmonic generation from aligned molecules. *Physical Review Letters*, **98** :053002, (2007).
- [18] X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Alignment dependence of high-order harmonic generation from N₂ and O₂ molecules in intense laser fields. *Physical Review A*, **72** :033412, (2005).
- [19] X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Role of molecular orbital symmetry on the alignment dependence of high-order harmonic generation with molecules. *Physical Review A*, **71** :061801, (2005).
- [20] M. H. M. Janssen, H. D. Parker, and S. Stolte. Steric effects on electronically excited product channels in reactions between Ca(¹d₂) and CH₃X(JKM)(X = Cl, Br). *The Journal of Physical Chemistry*, **100** :16066, (1996).

-
- [21] R. A. Bartels, T. C. Weinacht, N. Wagner, M. Baertschy, Chris H. Greene, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets. *Physical Review Letters*, **88** :013903, (2001).
- [22] V. Kalosha, M.I Spanner, J. Herrmann, and M. Ivanov. Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated raman scattering. *Physical Review Letters*, **88** :103901, (2002).
- [23] L. Vattuone, A. Gerbi, M. Rocca, U. Valbusa, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, and D. Cappelletti. Stereodynamic effects in the adsorption of ethylene onto a metal surface. *Angewandte Chemie int ed.*
- [24] A. Gerbi, L. Savio, L. Vattuone, F. Pirani, D. Cappelletti, and M. Rocca. Role of rotational alignment in dissociative chemisorption and oxidation : O₂ on bare and CO-precovered Pd(100). *Angewandte Chemie int ed.*
- [25] F. Sharly, I. Sh. Averbukh, and Y. Prior. Isotope-selective laser molecular alignment. *Physical Review A*, **74** :041403, (2006).
- [26] E. A. Shapiro, Michael Spanner, and Misha Yu. Ivanov. Quantum logic approach to wave packet control. *Physical Review Letters*, **91** :237901, (2003).
- [27] M. Spanner, E. A. Shapiro, and M. Ivanov. Coherent control of rotational wave-packet dynamics via fractional revivals. *Physical Review Letters*, **92** :093001, (2004).
- [28] F. Pirani, D. Cappelletti, M. Bartolomei, V. Aquilanti, M. Scotoni, M. Vescovi, D. Ascenzi, and D. Bassi. Orientation of benzene in supersonic expansions, probed by IR-laser absorption and by molecular beam scattering. *Physical Review Letters*, **86** :5035, (2001).
- [29] D. Cappelletti, F. Pirani, M. Scotoni, G. Demarchi, L. Vattuone, A. Gerbi, and M. Rocca. Cooling and alignment of ethylene molecules in supersonic seeded expansions : diagnostic and application to gas phase and surface scattering experiments. *Eur. Phys. J. D*, **38** :121, (2006).
- [30] H. J. Loesch and A. Remscheid. Brute force in molecular reaction dynamics : A novel technique for measuring steric effects. *Journal of Chemical Physics*, **93** :(4779), 1990.
- [31] K.J. Franks, H. Li, R.J. Hanson, and W. Kong. Selective excitation of ICN achieved via brute force orientation. *J. Phys. Chem. A*, **102** :7881–7884, (1998).

-
- [32] B. A. Zon and B. G. Katsnelson. Nonresonant scattering of intense light by a molecule. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **69** :1166, (1975).
- [33] D. Normand, L. A. Lompre, and C. Cornaggia. Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment. *Journal of Physics B*, **25** :L497, (1992).
- [34] B. Friedrich and D. Herschbach. Alignment and trapping of molecules in intense laser fields. *Physical Review Letters*, **74** :4623, (1995).
- [35] T. Seideman. Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields. *Journal of Chemical Physics*, **103** :7887, (1995).
- [36] D. Daems, S. Guérin, D. Sugny, and H. R. Jauslin. Efficient and long-lived field-free orientation of molecules by a single hybrid short pulse. *Physical Review Letters*, **94** :153003, (2005).
- [37] S. Guérin, L. P. Yatsenko, H. R. Jauslin, O. Faucher, and B. Lavorel. Orientation of polar molecules by laser induced adiabatic passage. *Physical Review Letters*, **88** :233601, (2002).
- [38] B. Friedrich and D. R. Herschbach. Alignment enhanced spectra of molecules in intense non-resonant laser fields. *Chemical Physics Letters*, **262** :41, (1996).
- [39] B. Friedrich and D.R. Herschbach. Manipulating molecules via combined static and laser fields. *J. Phys. Chem. A*, **103** :10280, 1999.
- [40] M. Sukharev and V. Krainov. Rotation and alignment of diatomic molecules and their molecular ions in strong laser fields. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **86** :318, (1998).
- [41] A. Andryushin and M. Fedorov. Rotational quasienergy states and alignment of molecules in a strong laser field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **89** :837, 1999.
- [42] J. Ortigoso, M. Rodriguez, M. Gupta, and B. Friedrich. Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field. *Journal of Chemical Physics*, **110** :3870, (1999).
- [43] T. Seideman. Revival structure of aligned rotational wave packets. *Physical Review Letters*, **83** :4971, (1999).
- [44] C. M. Dion, A. Keller, O.n Atabek, and A. D. Bandrauk. Laser-induced alignment

- dynamics of HCN : Roles of the permanent dipole moment and the polarizability. *Physical Review A*, **59** :1382, (1999).
- [45] N. E. Henriksen. Molecular alignment and orientation in short pulse laser fields. *Chemical Physics Letters*, **312** :196, (1999).
- [46] T. Seideman. On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets. *Journal of Chemical Physics*, **115** :5965, (2001).
- [47] M. Machholm. Postpulse alignment of molecules robust to thermal averaging. *Journal of Chemical Physics*, **115** :10724, (2001).
- [48] M. Machholm and N. E. Henriksen. Field-free orientation of molecules. *Physical Review Letters*, **87** :193001, (2001).
- [49] J. Ortigoso. Conservation of molecular alignment for cyclic rotational wave packets in periodic pulse trains. *Physical Review Letters*, **93** :073001, (2004).
- [50] R. Torres, R. de Nalda, and J. P. Marangos. Dynamics of laser-induced molecular alignment in the impulsive and adiabatic regimes : A direct comparison. *Physical Review A*, **72** :023420, (2005).
- [51] E. Hamilton and T. Seideman. Nonadiabatic alignment by intense pulses. concepts, theory and directions. *Advanced in atomic, molecular and optical physics*, **52** :289, (2006).
- [52] J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. Aligning molecules with intense nonresonant laser fields. *Journal of Chemical Physics*, **111** :7774, (1999).
- [53] J. H. Posthumus, J. Plumridge, M. K. Thomas, K. Codling, L. J. Frasinski, A J Langley, and P F Taday. Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields. *Journal of Physics B*, **31** :L553, (1998).
- [54] H. Sakai, C. P. Safvan, J. J. Larsen, K. M. Hilligsoe, K. Hald, and H. Stapelfeldt. Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field. *Journal of Chemical Physics*, **110** :10235, (1999).
- [55] F. Rosca-Pruna, E. Springate, H. L. Offerhaus, M. Krishnamurthy, N. Farid, C. Nicole, and M. J. J. Vrakking. Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields : I. experimental results. *Journal of Physics B*, **34** :4919, (2001).

-
- [56] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 . *Physical Review Letters*, **87** :153902, (2001).
- [57] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. I. experimental results. *Journal of Chemical Physics*, **116** :6567, (2002).
- [58] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. II. numerical modeling. *Journal of Chemical Physics*, **116** :6579, (2002).
- [59] M. Tsubouchi, B. J. Whitaker, L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki. Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse. *Physical Review Letters*, **86** :4500, (2001).
- [60] J. G. Underwood, M. Spanner, M. Y. Ivanov, J. Mottershead, B. J. Sussman, and A. Stolow. Switched wave packets : A route to nonperturbative quantum control. *Physical Review Letters*, **90** :223001, (2003).
- [61] B. J. Sussman, Jonathan G. Underwood, R. Lausten, Misha Y. Ivanov, and A. Stolow. Quantum control via the dynamic stark effect : Application to switched rotational wave packets and molecular axis alignment. *Physical Review A*, **73** :053403, (2006).
- [62] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. *Physical Review A*, **68** :023406, (2003).
- [63] S. Zamith, Z. Ansari, E. Lepine, and M. J. J. Vrakking. Single-shot measurement of revival structures in femtosecond laser-induced alignment of molecules. *Optics Letters*, **30** :2326, (2005).
- [64] E. Hamilton, T. Seideman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt. Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses. *Physical Review A*, **72** :043402, (2005).
- [65] K. Zhao, L. N. Elberson, G. M. Menkir, and W. T. Hill. Direct measurement of dynamic alignment in strong fields. *Physical Review A*, **74** :033408, (2006).
- [66] L. Holmegaard, S. S. Viftrup, V. Kumarappan, C. Z. Bisgaard, H. Stapelfeldt, E. Ha-

- milton, and T. Seideman. Control of rotational wave-packet dynamics in asymmetric top molecules. *Physical Review A*, **75** :051403, (2007).
- [67] D. Daems, S. Guérin, E. Hertz, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free two-direction alignment alternation of linear molecules by elliptic laser pulses. *Physical Review Letters*, **95** :063005, (2005).
- [68] V. Renard, M. Renard, A. Rouzée, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment. *Physical Review A*, **70** :033420, (2004).
- [69] V. Renard, M. Renard, S. Guérin, Y. T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, and H. R. Jauslin. Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique. *Physical Review Letters*, **90** :153601, (2003).
- [70] V. Renard, O. Faucher, and B. Lavorel. Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross defocusing. *Optics Letters*, **30** :70, (2005).
- [71] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. Optical gratings induced by field-free alignment of molecules. *Physical Review A*, **75**(1) :013419, (2007).
- [72] A. Rouzée, S. Guérin, V. Boudon, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule. *Physical Review A*, **73** :033418, (2006).
- [73] K. Larsen, J. J. and Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields. *Physical Review Letters*, **85** :2470, (2000).
- [74] V. Kumarappan, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, L. Holmegaard, and H. Stapelfeldt. Role of rotational temperature in adiabatic molecular alignment. *Journal of Chemical Physics*, **125** :194309, (2006).
- [75] E. Péronne, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules : Field-free alignment of iodobenzene. *Physical Review Letters*, **91** :043003, (2003).
- [76] E. Péronne, M. D. Poulsen, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, E. Hamilton, and T. Seideman. Nonadiabatic laser-induced alignment of iodobenzene molecules. *Physical Review A*, **70** :063410, (2004).

-
- [77] T. Kiljunen, B. Schmidt, and N. Schwentner. Aligning and orienting molecules trapped in octahedral crystal fields. *Physical Review A*, **72** :053415, (2005).
- [78] T. Kiljunen, B. Schmidt, and N. Schwentner. Intense-field alignment of molecules confined in octahedral fields. *Physical Review Letters*, **94** :123003, (2005).
- [79] V. Renard. Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées. *Thèse, Université de Bourgogne*, (2005).
- [80] Zare. Angular momentum : Understanding spatial aspects in chemistry and physics. *Wiley-Interscience*, (1988).
- [81] W. H. Shaffer. Operational derivation of wave functions for a symmetrical rigid rotor. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1** :69, (1957).
- [82] J. R. Lalanne. Interaction laser molécule. *Polytechnica*, (1999).
- [83] M. Spanner. Field-free alignment and strong field control of molecular rotors. *Thèse, University of Waterloo, Ontario, Canada*, 2004.
- [84] C. C. Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. Mécanique quantique. *Hermann, éditeurs des sciences et des arts*, (1996).
- [85] P. Graham, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, T. McCanny, S. M. Hankin, X. Fang, D. J. Smith, C. Kosmidis, P. Tzallas, A. J. Langley, and P. F. Taday. An investigation of the angular distributions of fragment ions arising from the linear CS₂ and CO₂ molecules. *Journal of Physics B*, **32** :5557, (1999).
- [86] T. Suzuki, S. Minemoto, T. Kanai, and H. Sakai. Optimal control of multiphoton ionization processes in aligned I₂ molecules with time-dependent polarization pulses. *Physical Review Letters*, **92** :133005, (2004).
- [87] Y. Suzuki and T. Seideman. Mapping rotational coherences onto time-resolved photoelectron imaging observables. *Journal of Chemical Physics*, **122** :234302, (2005).
- [88] M. Tsubouchi and T. Suzuki. Photoionization of homonuclear diatomic molecules aligned by an intense femtosecond laser pulse. *Physical Review A*, **72** :022512, (2005).
- [89] J. P. Heritage, T. K. Gustafson, and C. H. Lin. Observation of coherent transient birefringence in CS₂ vapor. *Physical Review Letters*, **34** :1299, (1975).
- [90] P. M. Felker. Rotational coherence spectroscopy : Studies of the geometries of large

- gas-phase species by picosecond time-domain methods. *Journal of Physical Chemistry*, **96** :7844, (1992).
- [91] M. Morgen, W. Price, L. Hunziker, P. Ludowise, M. Blackwell, and Y. Chen. Femtosecond raman-induced polarization spectroscopy studies of rotational coherence in O₂, N₂ and CO₂. *Chemical Physics Letters*, **209** :1, (1993).
- [92] E. Springate, F. Rosca-Pruna, H. L. Offerhaus, M. Krishnamurthy, and M. J. J. Vrakking. Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields : II. numerical modelling. *Journal of Physics B*, **34** :4939, (2001).
- [93] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D. L. Huestis. Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method. *Review of Scientific Instrument*, **67** :2257, (1996).
- [94] M. J. J. Vrakking. An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments. *Review of Scientific Instruments*, **72** :4084, (2001).
- [95] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and A. Reisler. Reconstruction of Abel-transformable images : The gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Review of Scientific Instruments*, **73** :2634, (2002).
- [96] A. Jaron-Becker, A. Becker, and F. H. M. Faisal. Dependence of strong-field photoelectron angular distributions on molecular orientation. *Journal of Physics B*, **36** :L375, (2003).
- [97] M. D. Poulsen, E. Péronne, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, E. Hamilton, and T. Seideman. Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules : Rotational revivals. *Journal of Chemical Physics*, **121** :783, (2004).
- [98] M. Schmidt, S. Dobosz, P. Meynadier, P. D. Oliveira, D. Normand, E. Charron, and A. Suzor-Weiner. Fragment-emission patterns from the Coulomb explosion of diatomic molecules in intense laser fields. *Physical Review A*, **60** :4706, (1999).
- [99] B. Lavorel, O. Faucher, M. Morgen, and R. Chaux. Analysis of femtosecond raman-induced polarization spectroscopy (RIPS) in N₂ and CO₂ by fitting and scaling laws. *Journal of Raman Spectroscopy*, **31** :77, (2000).
- [100] A. Rouzée, V. Renard, B. Lavorel, and O. Faucher. Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment. *Journal of Physics B*, **38** :2329, (2005).

-
- [101] C. Cornaggia and Ph. Hering. Nonsequential double ionization of small molecules induced by a femtosecond laser field. *Physical Review A*, **62** :023403, (2000).
- [102] V. Loriot, E. Hertz, A. Rouzée, B. Sinardet, B. Lavorel, and O. Faucher. Strong-field molecular ionization : Determination of ionization probabilities calibrated with field-free alignment. *Optics Letters*, **31** :2897, (2006).
- [103] H.-M. Frey, P. Beaud, T. Gerber, B. Mischler, P.P. Radi, and A.P. Tzannis. Femtosecond nonresonant degenerate four-wave mixing at atmospheric pressure and in a free jet. *Applied Physics B*, **68** :735, (1999).
- [104] D. S. Kumpli, H. M. Frey, and S. Leutwyler. Femtosecond degenerate four-wave mixing of carbon disulfide : High-accuracy rotational constants. *Journal of Chemical Physics*, **124** :144307, (2006).
- [105] H. M. Frey, A. Müller, and S. Leutwyler. Femtosecond degenerate four-wave mixing of pyridine and its biologically relevant derivatives. *Journal of Raman Spectroscopy*, **33** :855, (2002).
- [106] W. Jarzba, V. V. Matylitsky, A. Weichert, and C. Riehn. Rotational coherence spectroscopy of benzene by femtosecond degenerate four-wave mixing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4** :451, (2001).
- [107] V. V. Matylitsky, W. Jarzba, C. Riehn, and B. Brutschy. Femtosecond degenerate four-wave mixing study of benzene in the gas phase. *Journal of Raman Spectroscopy*, **33** :877, (2002).
- [108] T. S. Rose, W. L. Wilson, G. Wackerle, and M. D. Fayer. Gas phase dynamics and spectroscopy probed with picosecond transient grating experiments. *Journal of Chemical Physics*, **86** :5370–5391, (1987).
- [109] M. Comstock, V. Senekerimyan, and D. Dantus. Ultrafast laser induced molecular alignment and deformation : Experimental evidence from neutral molecules and from fragment ions. *Journal of Physical Chemistry A*, **107** :8271, (2003).
- [110] V. G. Stavros, E. Harel, and S. R. Leone. The influence of intense control laser pulses on homodyne-detected rotational wave packet dynamics in O₂ by degenerate four-wave mixing. *Journal of Chemical Physics*, **122** :064301, (2005).
- [111] J. T. Fourkas, R. Trebino, and M. D. Fayer. The grating decomposition method : A

- new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. II. applications. *Journal of Chemical Physics*, **97** :78, (1992).
- [112] J.T. Fourkas, R. Trebino, and M. D. Fayer. The grating decomposition method : A new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. I. theory. *Journal of Chemical Physics*, **97** :69, (1992).
- [113] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. Suppression of plasma contribution in femtosecond degenerate four-wave mixing (fs-dfwm) at high intensity. *Journal of Raman Spectroscopy*, accepted, (2007).
- [114] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro. Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction I : Observation of anisotropic diffraction image. *Chemical Physics Letters*, **353** :27, (2002).
- [115] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro. Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction II : Observation of anisotropic diffraction image. *Chemical Physics Letters*, **353** :33, (2002).
- [116] H. Stapelfeldt. Alignment of molecules by strong laser pulses. *The European Physical Journal D*, **26** :15, (2002).
- [117] J. G. Underwood, B. J. Sussman, and A. Stolow. Field-free three dimensional molecular axis alignment. *Physical Review Letters*, **94** :143002, (2005).
- [118] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, A. Stolow, and J. G. Underwood. Field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules. *Physical Review Letters*, **97** :173001, (2006).
- [119] A. Rouzée, V. Boudon, B. Lavorel, O. Faucher, and W. Raballand. Rotational raman spectroscopy of ethylene using a femtosecond time-resolved pump-probe technique. *Journal of Chemical Physics*, **123** :154309, (2005).
- [120] J. Manz and L. Wöste. Femtosecond chemistry. *Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokio : VCH*, (1995).
- [121] W. Raballand. Spectroscopie rovibrationnelle et stark des molécules X_2Y_4 . application à l'éthylène. *Thèse, Université de Bourgogne*, (2005).
- [122] W. Raballand, M. Rotger, V. Boudon, M. Loete, J. Breidung, and W. Thiel. Stark effect

- in X_2Y_4 molecules : Application to ethylene. *Journal of Molecular Structure*, **780-781** :70, (2006).
- [123] J. Muth-Bohm, A. Becker, S. L. Chin, and F. H. M. Faisal. S-matrix theory of ionisation of polyatomic molecules in an intense laser pulse. *Chemical Physics Letters*, **337** :313, (2001).
- [124] L. Gao, N. Ji, Y. Xong, X. Tang, and F. Kong. Intense laser induced field ionization of C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 . *Chinese Science Bulletin*, **48** :1713, (2003).
- [125] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and D. M. Rayner. Intense-field laser ionization rates in atoms and molecules. *Physical Review A*, **64** :013405, (2001).
- [126] R. Campargue. Etude par simple et double extraction de jets supersoniques purs ou dopés, des effets intervenant dans la formation d'un faisceau moléculaire de haute intensité et d'énergie comprise entre 0 et 25 eV. *Thèse, Faculté des sciences de l'Université de Paris*, 1970.
- [127] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz. Molecular alignment by trains of short laser pulses. *Physical Review Letters*, **90** :213001, (2003).
- [128] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz. Enhanced molecular alignment by short laser pulses. *Physical Review A*, **69** :013402, (2004).
- [129] K.F. Lee, F. Légaré, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Measured field-free alignment of deuterium by few-cycle pulses. *Journal of Physics B*, **39** :4081, (2006).
- [130] E. Hertz, A. Rouzée, S. Guérin, B. Lavorel, and O. Faucher. Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses. *Physical Review A*, **75** :031403, 2007.
- [131] W. H. Shaffer and J. D. Louck. Operational procedure for the determination of the matrix elements of the direction cosines for a rigid symmetrical rotator. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **3** :123, (1959).
- [132] M. Renard, E. Hertz, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. Control of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses. *Physical Review A*, **72** :025401, (2005).
- [133] K. F. Lee, E. A. Shapiro, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Coherent creation and annihilation of rotational wave packets in incoherent ensembles. *Physical Review A*, **73** :033403, (2006).

-
- [134] M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses. *Physical Review A*, **69** :043401, (2004).
- [135] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. De Nalda, and L. Bañares. Adaptive control of molecular alignment. *Physical Review A*, **73** :031401, (2006).
- [136] A. M. de Nalda, C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, L. Bañares, and T. Baumert. Pulse shaping control of alignment dynamics in N₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, **38** :543, (2007).
- [137] M. D. Poulsen, T. Ejdrup, H. Stapelfeldt, E. Hamilton, and T. Seideman. Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse. *Physical Review A*, **73** :033405, (2006).
- [138] C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt. Alignment enhancement of a symmetric top molecule by two short laser pulses. *Physical Review A*, **73** :053410, (2006).
- [139] C. Z. Bisgaard, M. D. Poulsen, E. Peronne, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt. Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses. *Physical Review Letters*, **92** :173004, (2004).
- [140] A. M. Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, **71** :1929, (2000).
- [141] R. S. Judson and H. Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Physical Review Letters*, **68** :1500, (1992).
- [142] Ch. Siedschlag, O.M. Shir, Th. Back, and M.J.J. Vrakking. Evolutionary algorithms in the optimization of dynamic molecular alignment. *Optics Communications*, **264** :511, (2006).

Résumé :

Le sujet de cette thèse concerne l'étude de l'alignement de molécules linéaires et asymétriques engendré par une impulsion laser intense. Dans le cas d'une impulsion courte par rapport à la rotation moléculaire, l'alignement créé est périodique après l'extinction du champ. Nous étudions théoriquement et expérimentalement les effets d'intensité, de température et de polarisation du champ électrique sur l'alignement produit. Pour des champs polarisés linéairement, l'interaction conduit à l'alignement de l'axe le plus polarisable de la molécule. Si le champ est polarisé elliptiquement, l'impulsion peut engendrer un alignement simultané des trois axes principaux d'inertie d'une molécule asymétrique. Cet alignement peut être caractérisé expérimentalement à l'aide de techniques pompe-sonde qui exploitent les propriétés optiques du milieu. Elles nécessitent l'utilisation d'une deuxième impulsion de faible intensité décalée temporellement. Trois techniques ont été exploitées au cours de cette thèse. La première technique mesure une dépolarisation due à la biréfringence du milieu lorsque les molécules sont alignées. La seconde s'appuie sur la défocalisation de l'impulsion sur un gradient d'indice créé suite à la variation spatiale de l'alignement vis-à-vis du profil spatial du champ. La dernière passe par la création d'un réseau d'indice à l'intersection de deux impulsions intenses, qui va provoquer la diffraction de l'impulsion sonde. Ces trois techniques ont été utilisées pour caractériser l'alignement de la molécule linéaire CO₂ et nous montrons que l'alignement 3-D d'une molécule asymétrique comme l'éthylène peut être mesuré à l'aide de la technique de biréfringence.

Mots clé :

Alignement moléculaire, impulsion ultrabrève, molécules linéaires et asymétriques, cohérence rotationnelle, techniques pompe-sonde, biréfringence, effet Kerr optique.

Resume :

This thesis is devoted to the study of the alignment of linear and asymmetric top molecules generated by an intense laser pulse. In the case of short pulses with respect to molecular rotation, periodic alignment appears in field-free conditions after the extinction of the field. We study theoretically and experimentally the effects of intensity, temperature and polarization of the electric field on produced alignment. If the field is linearly polarized, the interaction leads to the alignment of the most polarizable axis of the molecule. If the field is elliptically polarized, the pulse can generate a simultaneous alignment of the three principal axes of inertia of an asymmetric top molecule (3-D alignment). This alignment can be characterized experimentally using pump-probe techniques which exploit the optical properties of the medium. They require the use of a second pulse of low intensity temporally delayed. Three techniques were exploited during this thesis. The first technique measures a depolarization due to the birefringence of the medium when the molecules are aligned. The second is based on the defocusing of the pulse on a gradient of index created following the space variation of alignment with respect to the spatial profile of the field. The last involves the creation of a grading of index to the intersection of two intense pulses, which causes the diffraction of the probe. Finally, we show experimentally that the birefringence technique can be used to quantify the 3-D alignment of an asymmetric top molecule like ethylene.

Mots clé :

Molecular alignment, ultrashort laser pulse, linear and asymmetric top molecules, rotational coherence, Pump-probe technique, birefringence, optical Kerr effect.