HAL
open science

Alignement moléculaire par impulsions laser ultrabrèves : Mesures & Applications

Vincent Loriot

▶ **To cite this version:**

Vincent Loriot. Alignement moléculaire par impulsions laser ultrabrèves : Mesures & Applications. Optique [physics.optics]. Université de Bourgogne, 2009. Français. NNT : . tel-00660050v2

HAL Id: tel-00660050

https://theses.hal.science/tel-00660050v2

Submitted on 24 Jun 2021

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

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

Ecole doctorale Carnot

Thèse

présentée par

Vincent Loriot

pour obtenir le titre de

Docteur en Physique

Alignement moléculaire par impulsions laser ultrabrèves : « Mesures & Applications »

Soutenue le 2 mars 2009 devant le jury est composé de :

P. Joubert	Maître de conférence à l'université de Franche-Comté	Rapporteur
E. Constant	Chargé de recherche à Université Bordeaux 1	Rapporteur
J.-P Wolf	Professeur à l'université de Genève	Examinateur
Ph. Grelu	Professeur à l'université de Bourgogne	Examinateur
J. Kasparian	Maître de conférence à l'université de Genève	Invité
O. Faucher	Professeur à l'université de Bourgogne	Directeur de thèse
E. Hertz	Maître de conférence à l'université de Bourgogne	Co-directeur de thèse

Institut Carnot de Bourgogne,
UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne,
9 Av. A. Savary, BP 47870
F-21078 DIJON Cedex, FRANCE

Cette thèse a fait l'objet des publications suivantes :

- V. Loriot, P. Béjot, W. Ettoumi, Y. Petit, J. Kasparian, S. Henin, E. Hertz, B. Lavorel, O. Faucher and J.-P. Wolf.
  On negative higher-order Kerr effect and filamentation Laser Physics **21** 1319-1328 (2011).

- W. Ettoumi, P. Béjot, Y. Petit, V. Loriot, E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, J. Kasparian and J.-P. Wolf.
  Spectral dependence of purely-Kerr-driven filamentation in air and argon Physical Review A **82** 033826 (2010).

- Vincent Loriot, Edouard Hertz, Bruno Lavorel et Olivier Faucher.
  High rate concentration measurement of molecular gas mixtures using a spatial detection technique
  Journal of Chemical Physics **132** 184303 (2010).

- Pierre Béjot, Jérôme Kasparian, Stéphane Henin, Vincent Loriot, Thomas Vieillard, Edouard Hertz, Olivier Faucher, Bruno Lavorel, and Jean-Pierre Wolf.
  Higher-Order Kerr Terms Allow Ionization-Free Filamentation in Gases
  Physical Review Letters **104** 109303 (2010).

- Vincent Loriot, Edouard Hertz, Olivier Faucher et Bruno Lavorel.
  Measurement of high order Kerr refractive index of major air components
  Optics Express **17** 13429 (2009).
  Optics Express **18** 3011 (2010).

- Vincent Loriot, Ronald Tehini, Edouard Hertz, Bruno Lavorel et Olivier Faucher.
  Snapshot imaging of postpulse transient molecular alignment revivals
  Physical Review A **78** 013412 (2008).

- Vincent Loriot, Edouard Hertz, Bruno Lavorel et Olivier Faucher.
  Field-free molecular alignment for measuring ionization probability
  Journal of Physics B **41** 015604 (2008).
  Article sélectionné par JPB pour Europhysics news rubrique Highlights **39**, 18 (2008).

- Vincent Loriot, Paris Tzallas, Emanolis P. Benis, Edouard Hertz, Bruno Lavorel, Dimitri Charalambidis et Olivier Faucher.
  Laser-induced field-free alignment of the OCS molecule
  Journal of Physics B **40**, 2503 - 2510 (2007).

- Vincent Loriot, Edouard Hertz, Arnaud Rouzée, Bruno Lavorel et Olivier Faucher.
  L'alignement moléculaire comme une méthode de calibration pour la détermination de probabilité d'ionisation
  Journal de la physique IV **135** 229 (2006).

- Vincent Loriot, Edouard Hertz, Arnaud Rouzée, Bernard Sinardet, Bruno Lavorel, et Olivier Faucher.
  Strong-field molecular ionization : determination of ionization probabilities calibrated with field-free alignment
  Optics Letters **31**, 2897 (2006).

Table des matières

1. Introduction générale 9

2. Modèle théorique 12

2.1 Introduction 12

2.2 Approche quantique 12

2.2.1 Axes et repères 12

2.2.2 Spectre des molécules linéaires 13

2.2.3 L'interaction laser-matière 14

2.2.4 La quantification du degré d'alignement 16

2.3 L'observable $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$ 18

2.3.1 Exemples de CO_2, N_2, O_2 et OCS 18

2.3.2 L'alignement intrapulse 20

2.3.3 Dépendance en éclairement 21

2.3.4 Dépendance en température 24

3. Production et mesure de l'alignement 26

3.1 Les différentes techniques expérimentales 26

3.2 L'effet de l'alignement sur l'indice de réfraction 28

3.3 Technique de polarisation 1D 29

3.4 Technique de polarisation 2D 36

3.4.1 Principe expérimental 37

3.4.2 Modélisation du signal 39

3.4.3 Simplification du modèle 40

3.4.4 Résultats dans CO_2 42

3.4.5 Résultats dans O_2 48

3.4.6 Bilan, discussion et perspectives 51

3.5 Technique de défocalisation croisée 53
3.5.1 Description de la méthode 53
3.5.2 Modèle théorique 56
3.5.3 Résultats et discussion 57
3.6 Conclusion 59

4. Les applications de l'alignement moléculaire post-implusion 60
4.1 Diagnostic optique 60
4.1.1 Mesure simultanée de la température et de l'éclairement 61
4.1.2 Mesure de concentration monocoup 66
4.2 Évaluation des probabilités d'ionisation 70
4.2.1 L'ionisation en optique non-linéaire 70
4.2.2 Le signal de défocalisation croisée en champ intense 72
4.2.3 Résultats pour les molécules 76
4.2.4 Comparaison avec les atomes compagnons 80
4.2.5 Durée de vie du plasma 84
4.3 Détermination des indices Kerr de l'air 89
4.3.1 L'effet Kerr électronique instantané 89
4.3.2 La mesure de l'indice n_2 91
4.3.3 Les indices Kerr d'ordre supérieur 94
4.4 Impact de la mesure de l'effet Kerr sur la filamentation 106
4.5 Conclusion 110

5. Conclusion générale 112

Annexe 114

A. Modélisation de l'impulsion lumineuse 115

B. Chaîne laser femtoseconde 117

C. Calibration de l'éclairement sur le degré d'alignement des molécules 118

D. Effet du volume d'interaction sur la détermination des indices non-linéaires 122

E. Plasma et biréfringence 125

F. Remerciments 128

1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement des sources lasers femtosecondes (1 fs = 10^{-15}s) a ouvert de nouvelles thématiques de recherche avec des champs d'applications associés d'intérêts grandissants [1–6]. Les caractéristiques temporelles et spectrales ainsi que les éclairements produits par cette technologie sont en effet remarquables. Les techniques d'amplifications actuelles permettent la production d'éclairements très importants [6]. L'énergie des impulsions ultra-courtes est confinée sur des durées très courtes. En focalisant ces impulsions, le champ électrique atteint peut être comparable au champ de cohésion des atomes et des molécules et engendrer de nombreux processus tels que l'ionisation simple et multiple [7–12], la génération d'harmoniques [13–22], ou l'explosion coulombienne [23–32] qui sont l'objet de nombreux travaux récents. De telles impulsions possèdent également un spectre large. En manipulant la phase, l'amplitude ou la polarisation des différentes composantes du spectre, il est possible de produire des champs électriques de profils temporels complexes [33–35]. Ce façonnage d'impulsion permet de contrôler la photoexcitation d'atomes ou de molécules dans le but de sélectionner des produits de réaction spécifiques [36–43].

La durée de ces impulsions permet d'observer la dynamique de mécanismes se produisant sur des échelles de temps jusqu'alors inaccessibles. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à l'étude et au contrôle de la dynamique rotationnelle des molécules. Les travaux théoriques et expérimentaux se limiteront au cas d'une impulsion laser linéairement polarisée, de durée de 100 fs environ, d'éclairement de l'ordre de la dizaine de térawatt par centimètre carré (1 TW.cm^{-2} = 10^{16}W.m^{-2}) interagissant de manière non-résonnante avec un gaz de molécules linéaires. Pendant l'interaction, les molécules tendent à *s'aligner* selon l'axe de polarisation du champ laser [44]. Les molécules sont dites *alignées* si leur axe moléculaire est confiné selon une direction de l'espace. En fonction du rapport entre la durée d'impulsion τ_p et la période rotationnelle des molécules T_r, deux régimes d'alignement sont à distinguer. Dans le cas où l'impulsion est longue ($\tau_p \gg T_r$), ces dernières s'alignent en présence du champ, et retournent dans

un état isotrope avec l'extinction de l'impulsion. Dans le cas inverse ($\tau_p \ll T_r$), après le passage de l'impulsion, les molécules sont dans une superposition cohérente d'état rotationnel. Après l'interaction, le paquet d'ondes rotationnel évolue librement, se rephasant de façon transitoire et récurrente. Ces rephasages correspondent à des alignements macroscopiques des molécules.

Ce mécanisme a été prédit au milieu des années 1990 de manière théorique [45]. Motivé par la possibilité de manipuler la distribution spatiale des molécules en l'absence de champ laser, de nombreux travaux théoriques se sont attachés à la modélisation du phénomène dans diverses conditions de températures, d'éclairements et de pressions [44–53]. Les modèles s'étendent maintenant à des molécules de plus en plus complexes [54–62]. La mise en évidence expérimentale d'un alignement *macroscopique* de molécules de manière post-impulsionnelle a été réalisée au début des années 2000 [29]. Depuis, de nombreuses méthodes de mesure de l'alignement se sont développées [29–32, 41–43, 61–81]. L'alignement moléculaire post-impulsionnel commence a être utilisé à des fins applicatives. Il permet en effet de contrôler un certain nombre de phénomènes tel que l'ionisation [28, 82–86], la génération de hautes harmoniques [20, 22, 81, 83] et la dissociation [87, 88], qui présentent une sensibilté vis-à-vis de l'orientation des molécules par rapport à l'axe polarisation laser. Il a aussi été utilisé pour modifier les propriétés des impulsions lumineuses [89] ou afin de séparer des isotopes [39]. D'autres travaux exploitent l'alignement comme un outil de mesure polyvalent. Il peut être utilisé pour établir un diagnostic optique de la matière [90] ou reconstruire des orbitales moléculaires [91, 92]. Les applications développées dans le cadre de cette thèse utilisent elles aussi l'alignement moléculaire comme un outil de calibration permettant de mesurer des quantités physiques.

Ce document regroupe des travaux expérimentaux visant à mesurer l'importance de différents phénomènes par des techniques tout-optiques, non-intrusives et calibrées par la mesure du degré d'alignement post-impulsionnel. Le présent manuscrit s'articule selon trois parties.

Le chapitre 2 regroupe les éléments théoriques nécessaires pour simuler le degré d'alignement des molécules linéaires après interaction avec une impulsion lumineuse ultracourte. La dynamique temporelle de l'alignement est ensuite présentée pour les molécules étudiées dans cette thèse (N_2, O_2, CO_2, OCS). La dépendance théorique vis-à-vis de la température et de l'éclairement est introduite à ce point.

Le chapitre 3 présente les différentes techniques optiques utilisées dans cette thèse en com-

mençant par rappeller l'influence du degré d'alignement des molécules sur l'indice de réfraction. à partir de la mesure des variations d'indices induites par un échantillon de molécules alignées, le principe des techniques de polarisation unidimensionnelle (1D), bidimensionnelle (2D) et de défocalisation croisée est décrit. Les différents signaux d'alignements moléculaires produits par ces méthodes sont alors interprétés. L'accent est porté sur la technique de polarisation 2D qui a été développée dans le cadre de cette thèse. Les autres techniques employées (polarisation 1D et défocalisation croisée) ont été développées au cours des thèses de Vincent Renard [93] (2005) et d'Arnaud Rouzée [94] (2007). Leur principe est introduit au cours de ce chapitre.

Le chapitre 4 présente de nouvelles applications de l'alignement moléculaire post-impulsion. Ces applications se regroupent autour de trois thèmes distincts. Tout d'abord, l'alignement moléculaire est appliqué pour diagnostiquer l'éclairement d'une impulsion ainsi que la température ou la concentration d'un échantillon moléculaire. Ensuite, les probabilités d'ionisation atomiques et moléculaires sont évaluées de manière calibrée. Enfin, les différents termes du développement de l'effet Kerr électronique sont mesurés pour les atomes et les molécules. L'impact des valeurs mesurées dans cette thèse pour l'interprétation du mécanisme de filamentation est abordé.

2. MODÈLE THÉORIQUE

2.1 Introduction

L'étude théorique de l'alignement moléculaire induit par des impulsions laser intenses a fait l'objet de nombreux travaux [44, 46, 53, 93–95]. L'objectif de ce chapitre n'est pas de présenter en détails toute la théorie de l'alignement moléculaire mais de donner les éléments clés afin de définir et calculer l'alignement des molécules linéaires (les seules considérées dans cette thèse). Une description complète et détaillée de la théorie de l'alignement des molécules par laser est disponible dans la thèse d'Arnaud Rouzée [94]. Dans ce chapitre, un rappel sur le traitement quantique de la rotation moléculaire est tout d'abord présenté, puis l'interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique est décrite. L'accent est ensuite porté sur l'influence des paramètres comme l'éclairement laser et la température sur le degré d'alignement post-impulsionnel. Ces derniers éléments sont nécessaires à la compréhension des signaux expérimentaux qui sont présentés dans les prochains chapitres.

2.2 Approche quantique

2.2.1 Axes et repères

Afin de pouvoir définir un alignement, il est important de fixer dès maintenant les axes et repères utilisés dans le manuscrit. Le repère lié aux molécules est représenté par le trièdre orthonormé direct $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$. Dans ce repère, l'axe moléculaire est fixé à l'axe $\vec{Z}$, par conséquent, les rotations possibles s'opèrent autour des axes $\vec{X}$ et $\vec{Y}$. Le repère du laboratoire est décrit par le trièdre orthonormé direct $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Le passage d'un repère à l'autre est effectué via la matrice

de rotation R [96] en utilisant les angles d'Euler (φ, θ, χ) représentés sur la figure 2.1 :

$$R(\varphi,\theta,\chi) = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\varphi\cos\chi - \sin\varphi\sin\chi & \cos\theta\sin\varphi\cos\chi + \cos\varphi\sin\chi & -\sin\theta\cos\chi \\ -\cos\theta\cos\varphi\sin\chi - \sin\varphi\cos\chi & -\cos\theta\sin\varphi\sin\chi + \cos\varphi\cos\chi & \sin\theta\sin\chi \\ \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix}. \tag{2.1}$$

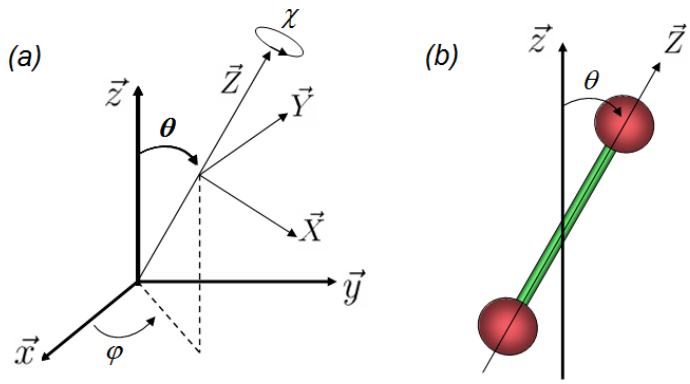

Fig. 2.1: (a) représentation du repère moléculaire par rapport au repère du laboratoire en fonction des angles d'Euler (φ, θ, χ). *(b)* illustration schématique de l'angle θ entre l'axe moléculaire $\vec{Z}$ et l'axe verticale du laboratoire $\vec{z}$.

2.2.2 Spectre des molécules linéaires

Pour étudier l'interaction laser-matière, il faut tout d'abord définir l'état de la molécule avant interaction. Pour toutes les molécules étudiées dans ce manuscrit, seul le niveau électronique et vibrationnel fondamental est peuplé. Le système moléculaire est décrit par son hamiltonien rotationnel, sa base propre associée, ainsi que ses valeurs propres dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les énergies propres (E_{rot}) et les vecteurs propres ($|\Psi\rangle$) sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire [97],

$$H_{rot}|\Psi\rangle = E_{rot}|\Psi\rangle. \tag{2.2}$$

Dans le cas de molécules linéaires, la base des vecteurs propres $|\Psi\rangle$ peut être représentée par la base des harmoniques sphériques[1] $|Y_J^M(\theta,\phi)\rangle$ notée $|J, M\rangle$, où J et M sont les nombres

1. Une représentation des fonctions d'ondes moléculaires est présentée dans la thèse de Vincent Renard [93] (page 16) disponible sur le site internet *http ://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/82/28/PDF/tel-00009705.pdf.*

quantiques associés aux opérateurs moment cinétique J^2 et de sa composante en J_Z [97]. Ces nombres quantiques respectent les relations $J \geqslant 0$ et $-J \leqslant M \leqslant J$. En incluant le terme de distorsion centrifuge évalué au premier ordre, l'hamiltonien rotationnel est donné par :

$$H_{rot} = BJ^2 - DJ^4, \tag{2.3}$$

où D représente la distorsion centrifuge [2] et B la constante rotationnelle[2] définie à partir de son moment d'inertie I_{lin} [98] :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{lin}}, \tag{2.4}$$

avec h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. Les énergies rotationnelles [3] E_{rot} associées à l'hamiltonien de l'équation 2.2 sont quantifiées par [98] :

$$E_{rot}(J)/(hc) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \tag{2.5}$$

En l'absence de champ magnétique, il est à noter que chaque niveau d'énergie $E_{rot}(J)$ est dégénéré $(2J+1)$ fois.

2.2.3 L'interaction laser-matière

L'hamiltonien d'interaction peut être décomposé en série de puissance du champ électrique $\vec{\mathcal{E}}(t)$ [53, 94] :

$$H_{int} = -\vec{\mu}.\vec{\mathcal{E}}(t) - \frac{1}{2}(\vec{\vec{\alpha}}.\vec{\mathcal{E}}(t))\vec{\mathcal{E}}(t) + \ldots, \tag{2.6}$$

Avec $\vec{\mu}$ le moment dipolaire permanent et $\vec{\vec{\alpha}}$ le tenseur de polarisabilité moléculaire. Pour une excitation non résonnante, dans l'approximation des hautes fréquences, le premier terme a une action moyennée à zéro. De la même façon, si le champ utilisé est symétrique, tous les termes en puissances impaires du champ $\vec{\mathcal{E}}$ sont eux aussi moyennés à zéro. Aux éclairements utilisés, les termes de puissances paires du champ supérieurs à 2 sont négligés. En décomposant le champ $\vec{\mathcal{E}}$ comme le produit de l'amplitude ϵ par sa forme temporelle $\vec{\Lambda}(t)$, l'hamiltonien d'interaction s'exprime sous la forme :

$$H_{int} = -\frac{1}{4}\epsilon^2(\vec{\vec{\alpha}}.\vec{\Lambda}(t))\vec{\Lambda}(t). \tag{2.7}$$

Le tenseur de polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}$ des molécules linéaires est diagonal dans son repère, pour étudier l'interaction avec le champ laser, il est nécessaire d'exprimer ce tenseur dans le repère du

2. Exprimé en [cm^{-1}].
3. Exprimé en [J].

laboratoire via la matrice de rotation R définie par l'équation 2.1 :

$$\vec{\vec{\alpha}} = R \begin{pmatrix} \alpha_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\parallel \end{pmatrix} R^{-1}, \tag{2.8}$$

avec $\alpha_\parallel$ et $\alpha_\perp$ les polarisabilités respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe moléculaire. Pour la suite de la démonstration, la polarisation du champ laser sera supposée linéaire et selon l'axe $\vec{z}$. En combinant les équations 2.7 et 2.8, l'hamiltonien d'interaction se décompose en une somme de termes dépendant de la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha} = (2\alpha_\perp + \alpha_\parallel)/3$, et de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha = (\alpha_\parallel - \alpha_\perp)$. À ce stade, le terme contenant la polarisabilité moyenne est retiré de l'étude car il ne présente pas de dépendance angulaire et ne contribue donc pas à l'alignement. L'hamiltonien s'écrit alors [54] :

$$H = \quad H_{rot} \quad + H_{int} \tag{2.9}$$

$$H = \quad BJ^2 - DJ^4 \quad - \frac{1}{4}\epsilon^2 \Lambda^2(t) \Delta\alpha \cos^2\theta. \tag{2.10}$$

À chaque instant de l'interaction, l'opérateur $\cos^2\theta$ engendre une succession de transition Raman respectant les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$ et $\Delta M = 0$. La projection de $\cos^2\theta$ sur les états propres moléculaires $|J, M\rangle$ fait apparaître trois termes de couplages $\alpha_{J,M}, \beta_{J,M}, \gamma_{J,M}$ associés respectivement aux termes de transitions diagonaux $\Delta J = 0$ et aux termes de couplage $\Delta J = \pm 2$ [46].

$$\alpha_{J,M} = \quad \langle J, M| \cos^2\theta |J, M\rangle \quad = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J-1)(2J+3)}, \tag{2.11}$$

$$\beta_{J,M} = \quad \langle J+2, M| \cos^2\theta |J, M\rangle \quad = \gamma_{J+2,M}, \tag{2.12}$$

$$= \frac{1}{2J+3}\sqrt{\frac{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}{(2J+1)(2J+5)}}. \tag{2.13}$$

Pour toute molécule dans un état $|J_0, M_0\rangle$ avant interaction, il est possible de résoudre numériquement l'équation de schrödinger dépendante du temps [97]

$$i\hbar \frac{d|\Psi^{J_0,M_0}(t)\rangle}{dt} = H|\Psi^{J_0,M_0}(t)\rangle. \tag{2.14}$$

Après l'interaction, la superposition d'états rotationnels créée $|\Psi^{J_0,M_0}\rangle$ s'exprime comme une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques $|J, M_0\rangle$:

$$|\Psi^{J_0,M_0}(t > t_{\Lambda_f})\rangle = \sum_{J=0}^{\infty} \left| C_J^{J_0,M_0} \right| e^{-i\left(\frac{E_{rot}(J)}{\hbar}t + \theta_J\right)} |J, M_0\rangle, \tag{2.15}$$

avec t_{Λ_f} le temps où le champ $\Lambda(t)$ s'éteint.

2.2.4 La quantification du degré d'alignement

L'alignement issu de l'excitation d'une molécule dans un niveau $|J_0, M_0\rangle$ est défini par :

$$\langle \cos^2\theta \rangle_{J_0,M_0}(t) = \langle \Psi^{J_0,M_0}(t)| \cos^2\theta |\Psi^{J_0,M_0}(t)\rangle. \tag{2.16}$$

Lorsque l'on considère un ensemble statistique de molécules à l'équilibre thermodynamique, il est nécessaire de considérer tous les états rotationnels initialement peuplés. Le paquet d'ondes qui en résulte est la somme de chaque paquet d'ondes rotationnel créé par l'interaction, pondérée par la population des niveaux $|J_0, M_0\rangle$ avant l'interaction. Pour une température T donnée, la population de chaque niveau $|J_0, M_0\rangle$ est donnée par la distribution de Boltzmann [97] :

$$\rho_{J_0} = \frac{g_{J_0} e^{-\frac{E_{rot}(J_0)}{k_b T}}}{\sum_{J=0}^{\infty} g_J (2J+1) e^{-\frac{E_{rot}(J)}{k_b T}}}, \tag{2.17}$$

avec k_b la constante de Boltzmann et g_J la dégénérescence de spin nucléaire [4] [98]. Le degré d'alignement d'un échantillon de molécules devient par [41] :

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2\theta \rangle_{J_0,M_0}(t). \tag{2.18}$$

Selon la valeur de $\langle \cos^2\theta \rangle$, on distingue trois configurations d'alignement moléculaire. Ces trois états sont schématiquement représentés sur la figure 2.2. Lorsque les molécules sont aléatoirement orientées $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$, et l'échantillon est dit "isotrope" (figure 2.2*(b)*). Si les axes moléculaires sont angulairement confinés selon l'axe de polarisation du champ $\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$ (figure 2.2*(c)*) l'échantillon est dit "aligné". Inversement, si les axes moléculaires sont distribués dans le plan perpendiculaire à l'axe de quantification, $\langle \cos^2\theta \rangle < 1/3$ (figure 2.2*(a)*), l'échantillon est dans un état de "délocalisation planaire". Deux régimes différents d'alignements se distinguent [44] en fonction du rapport entre la durée d'impulsion τ_p et de la période rotationnelle T_r des molécules définie par

$$T_r = \frac{1}{2Bc}. \tag{2.19}$$

4. Ce terme est introduit pour la dégénérescence lié au spin nucléaire des molécules symétriques. Dans le cas des molécules non symétriques, comme OCS, la formule peut s'appliquer en fixant mathématiquement $g_J = 1; \forall J$.

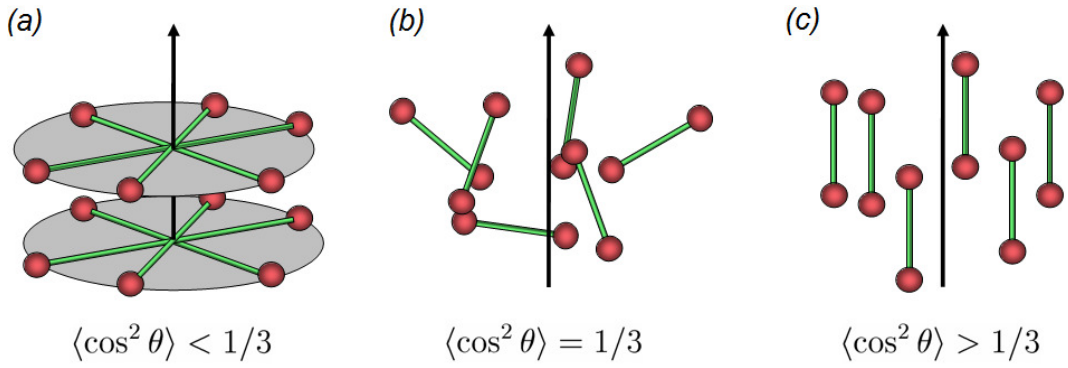

Fig. 2.2: Illustration schématique de l'alignement d'un ensemble de molécules en fonction de la valeur de $\langle\cos^2\theta\rangle$. Les configurations présentées sont *(a)* la délocalisation planaire, *(b)* la distribution isotrope et *(c)* l'alignement moléculaire.

(a) Le régime adiabatique

Dans ce cas, la durée d'impulsion est supérieure à la période rotationnelle ($\tau_p \gg T_r$). Les molécules s'alignent pendant l'interaction. Cette méthode permet d'obtenir de forts degrés d'alignements pour des éclairements relativement faibles. En revanche, lorsque le champ laser s'éteint, l'alignement disparaît. Ce régime d'alignement ne faisant pas l'objet de cette thèse, il ne sera pas plus développé par la suite. Les informations nécessaires à l'étude de ce régime sont reportées dans les références suivantes [44, 68].

(b) Le régime non-adiabatique (ou field-free alignment)

Dans ce cas, $\tau_p \ll T_r$, le temps de réponse rotationnelle est long comparé à la durée d'impulsion. L'interaction produit une superposition cohérente d'états rotationnels. Lorsque le champ s'éteint, la distribution de population n'évolue plus et le paquet d'ondes évolue librement. Ses composantes ont la propriété de se rephaser partiellement ou totalement à des instants bien définis. Ces rephasages donnent lieu à une réorientation des axes moléculaires à des instants bien définis. Ces réalignements récurrents sont appelés "alignements transitoires". Il apparaît également un "alignement permanent" après l'interaction.

L'évolution libre de $\langle\cos^2\theta\rangle(t)$ peut alors se décomposer alors comme suit [41] :

$$\langle\cos^2\theta\rangle(t) = P + \underbrace{\sum_{J=0}^{\infty} |T_J| \cos(\omega_J t + \phi_J)}_{A_l(t)}, \tag{2.20}$$

avec P le terme d'alignement permanent. L'alignement transitoire $A_l(t)$ est quant à lui

décomposable en série de Fourier. Les composantes spectrales de l'alignement transitoire correspondent aux fréquences Raman [5] ω_J, d'amplitude $|T_J|$ et de phase ϕ_J. Ces différentes composantes sont définies à partir des équations 2.10-2.18 qui donnent l'évolution temporelle du système après l'interaction.

$$P = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \alpha_{J,M_0} |c_J^{J_0,M_0}|^2, \tag{2.21}$$

$$A_l(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} 2\beta_{J,M_0} |c_J^{J_0,M_0} c_{J+2}^{J_0,M_0}| \times \cos(\omega_J t + \Delta\theta_J^{J_0,M_0}). \tag{2.22}$$

L'alignement permanent P est un terme lié aux populations des différents niveaux $|J_0, M_0\rangle$. Lorsque l'échantillon est isotrope on peut montrer que ce terme vaut 1/3. La phase de chaque composante de Fourier de l'alignement transitoire dépend de la différence de phase entre les niveaux couplés $\Delta\theta_J^{J_0,M_0} = \theta_J^{J_0,M_0} - \theta_{J+2}^{J_0,M_0}$. Lorsque l'impulsion est perturbative, on peut montrer que $\Delta\theta_J^{J_0,M_0} = -\pi/2$; $\forall J_0, M_0$ ce qui implique $\phi_J = -\pi/2$; $\forall J$ [41]. Dans la limite où l'éclairement de l'impulsion n'est pas trop élevée, l'équation 2.20 se simplifie par :

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = 1/3 + \sum_{J=0}^{\infty} |T_J| \sin(\omega_J t). \tag{2.23}$$

Celle formule permet de simuler rapidement et simplement la forme du degré d'alignement en champ faible.

2.3 L'observable $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$

2.3.1 Exemples de CO_2, N_2, O_2 et OCS

La moyenne quantique $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ dépend des paramètres moléculaires et des conditions expérimentales. Le tableau 2.1 liste tous les paramètres moléculaires utilisés durant cette thèse. La figure 2.3 présente un exemple de simulation numérique des degrés d'alignements de toutes ces molécules calculés sur une période rotationnelle, placées dans les mêmes conditions. Quelle que soit la molécule, il apparaît après le passage de l'impulsion un alignement transitoire et récurrent à des multiples [6] de $T_r/4$ ou $T_r/2$ ainsi qu'une élévation constante de la ligne de base (*cf.* equation 2.20).

5. $\omega_J = 4\pi Bc(2J+3)$.
6. Selon sa symétrie

Molécule	CO_2	N_2	O_2	OCS
Anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$ [u.a.])	14	4,6	7,25	27,97
Constante rotationnelle (B [cm^{-1}])	0,3902	1,9896	1,4376	0,2027
Période rotationnelle (T_r [ps])	42,74	8,38	11,60	82,3
Distorsion centrifuge (D [cm^{-1}])	$1{,}3.10^{-7}$	$5{,}7.10^{-6}$	$4{,}8.10^{-6}$	$4{,}3.10^{-8}$
Dégénérescence de Spin*	$g_{J_p} = 1$ $g_{J_i} = 0$	$g_{J_p} = 6$ $g_{J_i} = 3$	$g_{J_p} = 0$ $g_{J_i} = 1$	$g_{J_p} = 1$ $g_{J_i} = 1$

** Dégénérescence de spin nucléaire[7] des niveaux J pairs (g_{J_p}) et J impairs (g_{J_i})*

Tab. 2.1: tableau récapitulatif des constantes moléculaires [98–107].

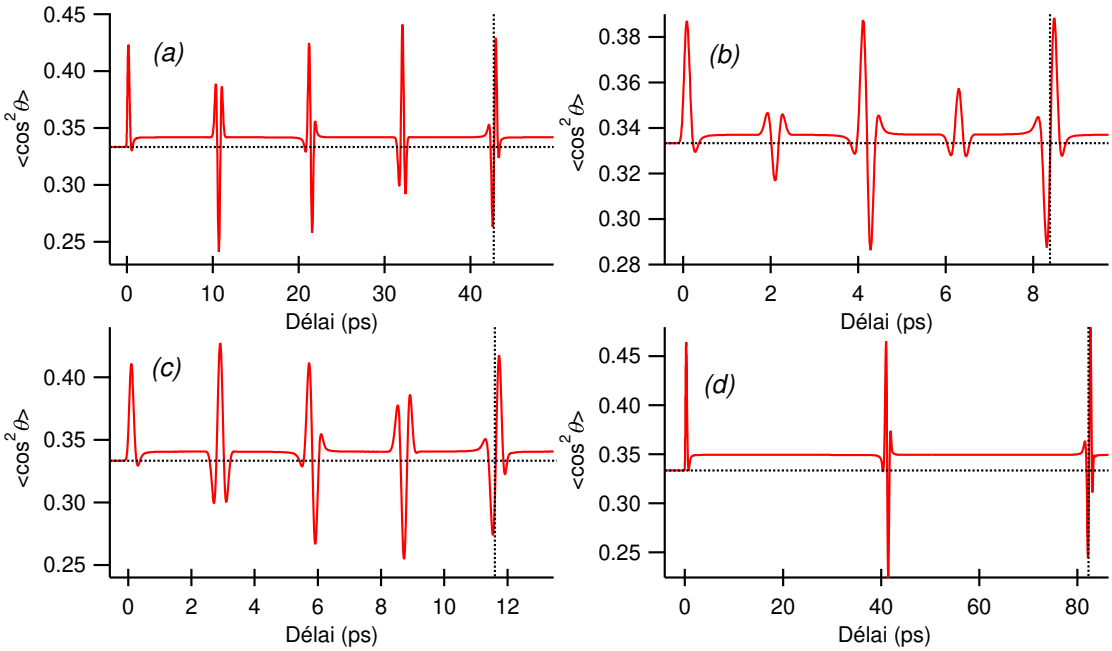

Fig. 2.3: Degré d'alignement des molécules de *(a)* CO_2, *(b)* N_2,*(c)* O_2 et *(d)* OCS après interaction avec une impulsion d'une durée de 100 fs et d'un éclairement de 25 TW.cm^{-2} à température ambiante. Les pointillés verticaux indiquent la période rotationnelle des molécules et ceux horizontaux décrivent l'isotropie angulaire ($\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$).

La dégénérescence de spin nucléaire

Le paquet d'onde rotationnel peut être décomposé en la somme de deux paquets d'ondes

pondérés par leur dégénérescence de spin nucléaire [7].

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = g_{j_p} \langle \cos^2\theta \rangle_{j_p}(t) + g_{j_i} \langle \cos^2\theta \rangle_{j_i}(t). \tag{2.24}$$

On peut montrer que chaque paquet d'ondes produit des transitoires d'alignements autour des quarts de périodes rotationnelles. Liées à la dégénérescence de spin nucléaire, les molécules d'oxygène et de dioxyde de carbone ne possèdent qu'un seul de ces deux paquets d'ondes. Ces molécules présentent alors des transitoires d'alignement tous les quarts de périodes rotationnelles (figure 2.3*(a)* et *(c)*). Les paquets d'ondes de niveaux pairs et impairs ont la propriété d'être en phase autour des temps $T_r/2$ modulo $[T_r/2]$ et en opposition de phase aux temps $T_r/4$ modulo $[T_r/2]$. Lorsque les deux contributions ont le même poids (le cas de la molécule d'OCS figure 2.3*(d)*), la superposition de ces deux paquets d'ondes conduit à un degré d'alignement globalement nul pour des temps $T_r/4$ modulo $[T_r/2]$ et s'ajoutent autour des temps $T_r/2$ modulo $[T_r/2]$. Pour la molécule d'azote, les deux contributions ont un poids différent, la compensation entre les deux paquets d'ondes aux temps $T_r/4$ modulo $[T_r/2]$ n'est que partielle. Ce phénomène entraîne une alternance d'amplitude entre les transitoires de cette dernière.

2.3.2 L'alignement intrapulse

En régime non-adiabatique, la durée d'impulsion est supposée très petite vis-à-vis de la période rotationnelle. Lorsque la durée d'impulsion est négligeable devant la réponse rotationnelle, l'impulsion est dite soudaine. Dans ce cas, on considère que l'échantillon de molécules n'effectue aucune rotation pendant l'interaction avec le champ. L'interaction couple les niveaux d'énergie rotationnelle de manière non-séquentielle. La durée des impulsions considérées dans cette étude étant de l'ordre de 100 fs, il peut exister un léger alignement en présence du champ. Cet alignement dit "intrapulse" est représenté sur la figure 2.4 pour les molécules considérées dans cette thèse. L'alignement n'est réellement négligeable pendant l'impulsion que pour la molécule d'OCS. En effet, plus la période rotationnelle est longue, moins les molécules s'alignent pendant l'impulsion. Pour les autres molécules, l'impulsion ne peut pas rigoureusement être considérée comme soudaine. La fin de l'impulsion n'interagit plus avec un milieu isotrope mais avec un milieu légèrement aligné.

7. Dans le cas d'OCS, la décomposition est mathématiquement possible avec en posant $g_{j_p} = g_{j_i} = 1$.

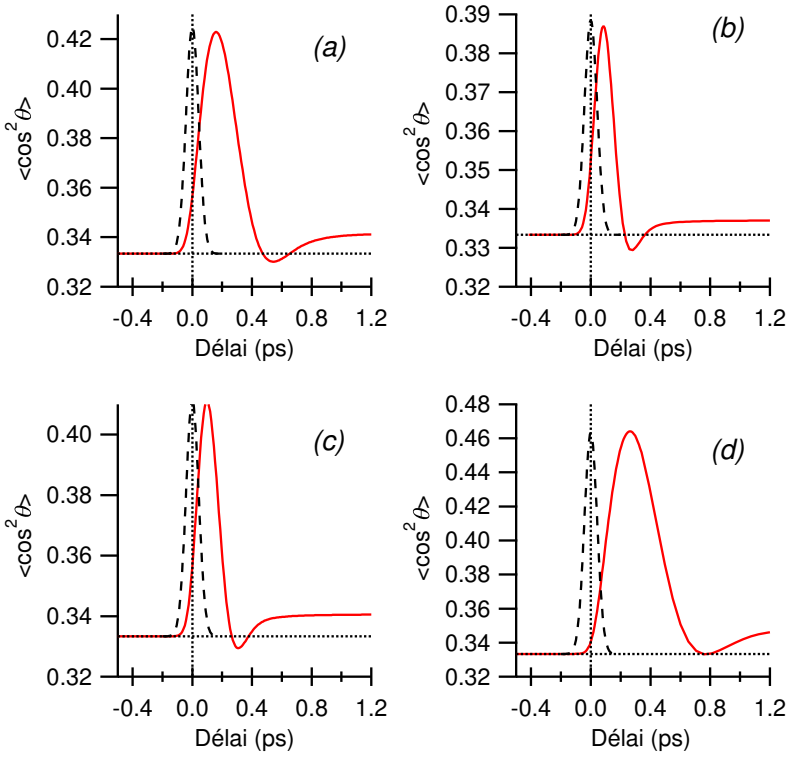

Fig. 2.4: Zoom des graphiques de la figure 2.3. L'amplitude de l'impulsion pompe (en tirets) est ajustée sur le premier pic d'alignement pour mettre en évidence l'alignement intrapulse de *(a)* CO_2, *(b)* N_2, *(c)* O_2 et *(d) OCS*.

2.3.3 Dépendance en éclairement

Le comportement du degré d'alignement en fonction de l'éclairement est le même quelle que soit la molécule. Les différences existantes sur le degré d'alignement des molécules sont respectivement à moduler par les constantes de chaque molécule donnée dans le tableau 2.1. À titre d'exemple, et en relation avec le chapitre 3.5, la dépendance en éclairement est réalisée pour la molécule d'azote. L'étude est menée à température ambiante pour une impulsion de durée 100 fs. Les résultats sont présentés en figure 2.5 pour des éclairements *(a)* faibles et *(b)* élevés. En comparant ces graphiques, on peut noter une nette modification de l'alignement transitoire et permanent avec l'éclairement. Pour plus de clarté, l'effet de l'éclairement sur les deux contributions à l'alignement est présenté séparément. Dans un premier temps, la dépendance de l'alignement permanent P est illustrée en fonction de l'éclairement, puis, dans un second temps, la dépendance de l'alignement transitoire $A_l(t)$ vis-à-vis de l'éclairement est présentée. La dépendance de l'alignement permanent de N_2 vis-à-vis de l'éclairement est

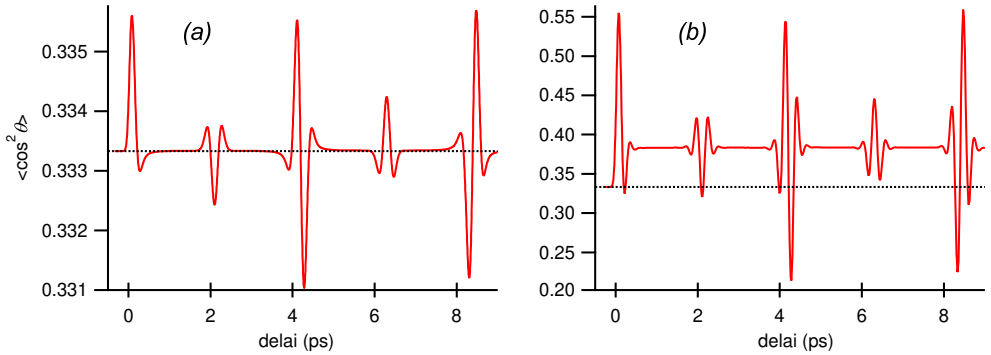

Fig. 2.5: Effet de l'éclairement sur le degré d'alignement de la molécule d'azote. Les simulations sont effectuées pour des impulsions laser de 100 fs à température ambiante pour des éclairements de *(a)* 1 TW.cm^{-2} et *(a)* 100 TW.cm^{-2}.

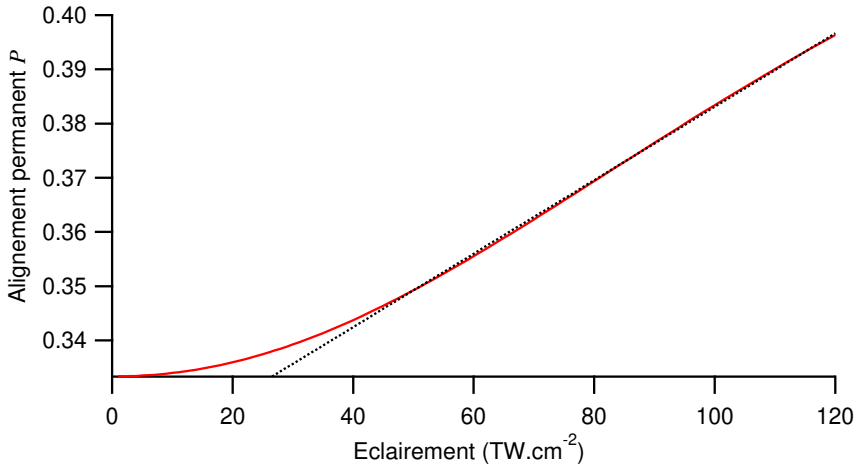

Fig. 2.6: Évolution de l'alignement permanent de N_2 en fonction de l'éclairement pour une durée de 100 fs à température ambiante.

tracée sur la figure 2.6. Pour de faibles éclairements, l'alignement permanent est faible (proche de 1/3) et dépend quadratiquement de l'éclairement. Pour des champs plus intenses, l'alignement permanent suit linéairement l'éclairement. Des éclairements encore plus importants (non montrés sur la courbe), tendent à faire converger cette valeur à 0,5. L'évolution de la contribution $A_l(t)$ (*cf.* équation 2.20) centrée autour de la période rotationnelle de N_2 est présentée sur la figure 2.7. Plus l'éclairement est élevé, plus l'alternance entre les pics d'alignement et de délocalisation planaire est temporellement rapprochée. En effet, plus l'éclairement est important, plus les fréquences Raman élevées ont une contribution importante dans le paquet d'ondes total. L'éclairement a très peu d'influence sur la durée globale des transitoires puisque

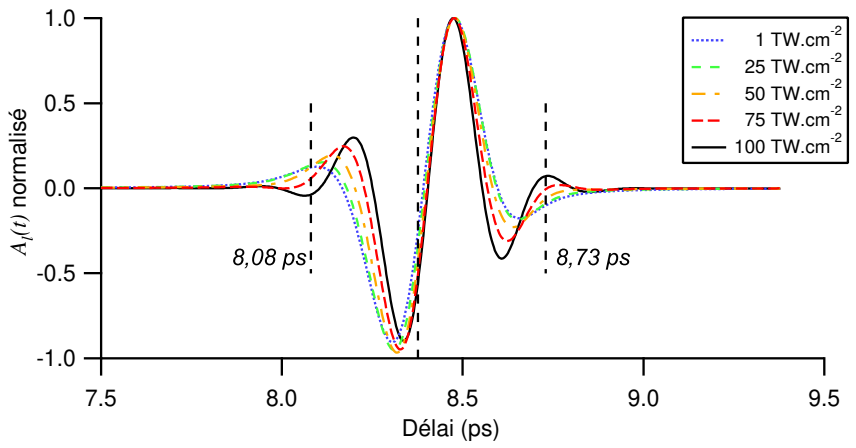

Fig. 2.7: Evolution de la forme de l'alignement transitoire de N_2 autour du temps T_r pour des éclairements allant de 1 à 100 TW.cm^{-2}, une durée d'impulsion de 100 fs et à température ambiante.

de nouveaux pics apparaissent à leurs extrémités. On peut remarquer pour un même délai qu'un alignement peut se transformer en une délocalisation planaire. Ce phénomène se produit par exemple à un délai de 8,08 ps après le passage de l'impulsion pompe et de manière symétrique à 8,73 ps. Le degré d'alignement total est la somme de l'alignement permanent et transitoire (équation 2.20), sa dépendance en éclairement est illustrée sur la figure 2.8. Jusqu'à une certaine limite, l'alignement permanent est négligeable par rapport à l'amplitude de l'alignement transitoire. La dépendance de l'alignement total vis-à-vis de l'éclairement est alors directement liée à la dépendance de l'alignement transitoire. On peut montrer que ce dernier est linéaire avec l'éclairement dans des conditions de champ faible, ce qui implique que $(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - 1/3)$ l'est aussi. Pour des éclairements plus élevés, l'alignement transitoire sature. On peut remarquer que la saturation apparaît à des éclairements plus importants pour les pics d'alignements comparés à ceux de délocalisations planaires. L'alignement permanent, n'étant plus négligeable, il pallie à la saturation des pics d'alignements et renforce celle des pics de délocalisation planaire. Il est à retenir pour les prochains chapitres que le degré d'alignement $(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - 1/3)$ peut être considéré comme linéaire avec l'éclairement, dans une limite qui dépend de chaque espèce moléculaire. Dans le cas de la molécule d'azote, cette limite est estimée aux alentours de 60 TW.cm^{-2}.

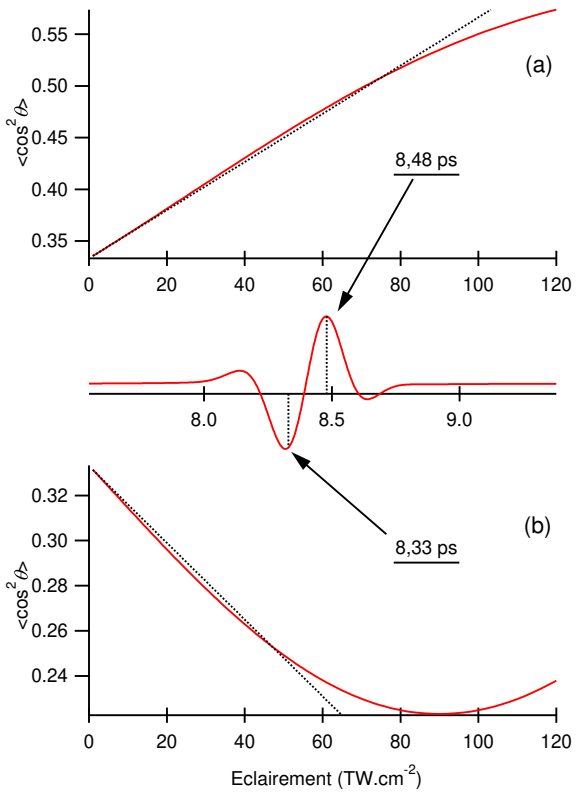

Fig. 2.8: Dépendance en éclairement du degré d'alignement de N_2 à température ambiante à (a) 8,48 ps et (b) 8,33 ps pour des éclairements allant de 1 à 120 TW.cm^{-2}, et une durée d'impulsion de 100 fs.

2.3.4 Dépendance en température

Chaque niveau d'énergie $|J_0, M_0\rangle$ initialement peuplé induit, après interaction, un paquet d'ondes rotationnel (équation 2.16). Le moyennage thermique correspond à la somme des paquets d'ondes rotationnels (*cf.* équation 2.18). Cette somme incohérente conduit à la diminution globale de l'amplitude du degré d'alignement. En référence au chapitre 4.1.1, et à titre d'exemple, l'étude de la dépendance en température est réalisée sur la molécule d'OCS. Pour plus de clarté, la diminution de l'alignement transitoire et permanent avec l'élévation de la température est montrée séparément. La dépendance de l'amplitude de l'alignement permanent en fonction de la température est illustrée sur la figure 2.9 sur une échelle semi-logarithmique. On peut montrer que l'expression de l'alignement permanent définie par l'équation 2.21 est maximisée lorsque très peu d'états rotationnels sont initialement peuplés. La forme et le degré d'alignement transitoire est elle aussi fortement affectée par la température. La figure 2.10

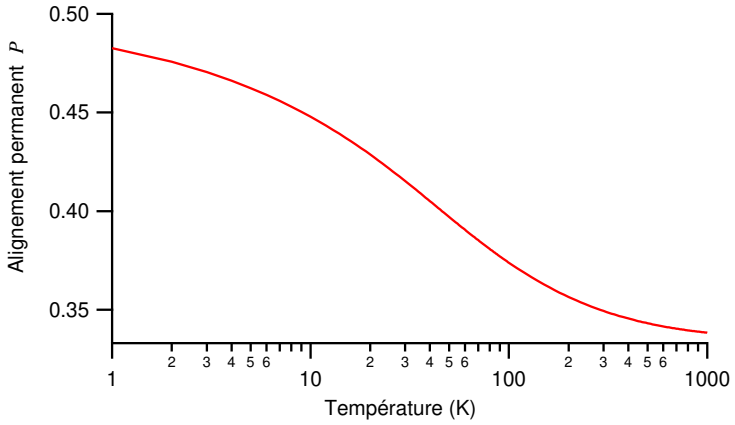

Fig. 2.9: L'alignement permanent d'OCS après interaction avec une impulsion de 100 fs et de 25 TW.cm^{-2}.

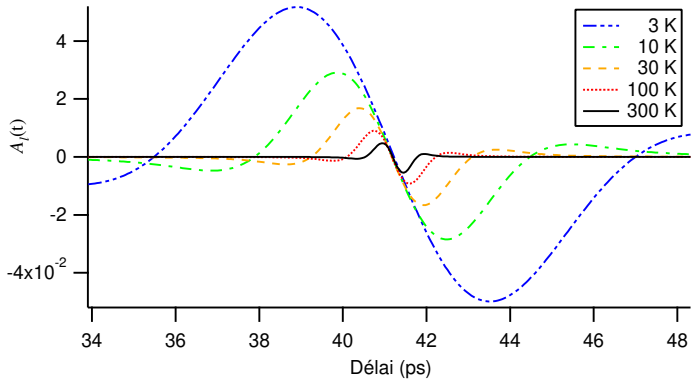

Fig. 2.10: Évolution de l'alignement transitoire d'OCS pour des températures allant de 3 à 300 K après l'interaction avec une impulsion de 100 fs et de 5 TW.cm^{-2}.

présente l'évolution du transitoire d'alignement d'OCS centré autour de sa demi-période rotationnelle pour différentes températures. Plus la température est basse, plus le délai entre les maximas d'alignement et de délocalisation planaire est important. L'amplitude de l'oscillation diminue avec l'augmentation de la température.

3. PRODUCTION ET MESURE DE L'ALIGNEMENT

Ce chapitre présente les différentes techniques optiques utilisées dans le cadre de cette thèse pour mesurer le degré d'alignement des molécules. Le principe de base ainsi que la modélisation théorique associée à l'analyse du signal d'alignement moléculaire sont décrits pour chaque méthode.

Les différentes techniques de mesure de l'alignement non-adiabatique sont d'abord énoncées. L'accent est ensuite porté sur les techniques optiques, en rappelant les relations existantes entre l'alignement et l'indice de réfraction. Les différentes techniques optiques utilisées dans cette thèse sont ensuite présentées. Leurs résultats expérimentaux respectifs sont comparés avec les simulations numériques pour en extraire une mesure du degré d'alignement.

3.1 Les différentes techniques expérimentales

Les techniques permettant de créer et de sonder l'alignement non-adiabatique sont des techniques "pompe-sonde". La première impulsion dite "pompe" interagit avec l'échantillon moléculaire. La seconde impulsion dite "sonde", décalée temporellement d'un délai τ, se propage dans le milieu moléculaire excité. L'analyse du signal issu de l'interaction entre la sonde et le milieu moléculaire excité permet de résoudre temporellement le degré d'alignement post-impulsion [2]. Il existe deux grandes familles de techniques d'observation et de mesure de l'alignement moléculaire post-impulsion. La première est basée sur l'observation de la distribution des photofragments moléculaires [28–30, 32, 61, 65, 66, 95] et la seconde est basée sur la mesure des propriétés optiques de l'échantillon [67, 70–73, 75, 76].

Dans le cas de la photofragmentation, l'impulsion sonde dissocie l'échantillon moléculaire par explosion coulombienne ou de manière résonnante à un délai fixe après l'interaction avec l'impulsion pompe. Les fragments, éjectés selon l'axe moléculaire, sont accélérés et imagés par un détecteur bidimensionnel. L'image produite peut être reliée à la distribution angulaire des molécules au moment de l'interaction avec la sonde. En utilisant cette dernière méthode, le

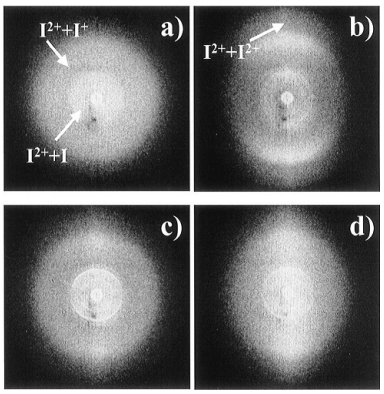

Fig. 3.1: Images obtenues par la technique de photodissociation moléculaire [95] obtenue dans I_2 dans les cas où *(a)* la sonde précède la pompe, *(b)* la pompe et la sonde sont synchronisées, *(c)* la sonde se propage à un délai où le milieu est dans un état d'alignement moléculaire et *(d)* de délocalisation planaire du second transitoire.

groupe de Vrakking [95] a réalisé la mesure présentée sur la figure 3.1. Lorsque la sonde se propage avant la pompe (image *(a)*), l'image obtenue est de symétrie centrale. Lorsque les deux impulsions sont superposées (image *(b)*), les fragments se localisent principalement le long de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe. Les images *(c)* et *(d)* montrent le contraste existant entre le pic d'alignement et le pic de délocalisation planaire du second transitoire d'alignement de I_2. Cette technique est la première mise en évidence expérimentale de l'alignement moléculaire macroscopique en régime non-adiabatique. Cette méthode fournit une image directement interprétable en terme de distribution angulaire des molécules. En revanche, elle n'est applicable qu'aux faibles densités moléculaires, et l'échantillon ne peut plus être utilisé après la mesure. Par ailleurs, les images doivent être intégrées sur un grand nombre de tirs lasers. L'impulsion sonde doit être de durée suffisamment courte pour éviter une réorientation moléculaire pendant l'explosion coulombienne.

Les techniques tout-optiques reposent, quant à elles, sur l'influence du degré d'alignement sur l'indice de réfraction. Lorsque les molécules sont alignées le long d'un axe, l'indice de réfraction augmente selon ce même axe et diminue selon les axes perpendiculaires (*cf.* Chapitre 4.4 de [108]). De la même façon, si les molécules sont délocalisées dans un plan, l'indice de réfraction augmente selon tout axe du plan et diminue selon son axe normal. Les premières expériences d'observation de paquets d'ondes rotationnels basées sur la mesure de la biréfringence induite sont apparues dans les années 1970 avec les travaux de l'équipe de Heritage et *al.* [109, 110].

Néanmoins, les éclairements utilisés étaient trop faibles pour que les rephasages transitoires du paquet d'ondes rotationnel puissent conduire à un alignement significatif. Toutes les techniques optiques utilisent des impulsions sondes de faible éclairement, ce qui ne perturbe que très peu le paquet d'ondes rotationnel. Ces méthodes sont plus adaptées à l'étude des milieux denses et dilués. En revanche, seule la quantité $\langle \cos^2\theta \rangle$ est mesurable. La distribution angulaire ne peut être évaluée qu'à partir de la simulation numérique.

3.2 L'effet de l'alignement sur l'indice de réfraction

Lorsque les molécules sont alignées, le milieu est anisotrope et l'indice de réfraction change. Ce phénomène orientationnel est décrit par la contribution dite de Langevin [111]. Dans le cas de molécules linéaires en milieu dilué, l'indice selon un axe i est

$$n_i^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0}\left(\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2\theta_i \rangle - 1/3)\right), \tag{3.1}$$

avec θ_i l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de quantification i. Cette formule est approximée au premier ordre de la polarisabilité. Lorsque l'échantillon est isotrope (*i.e.* $\langle \cos^2\theta_i \rangle = 1/3$), l'indice de réfraction linéaire des gaz est défini en fonction de sa polarisabilité moyenne comme suit

$$n_0^2 = 1 + \frac{\rho\bar{\alpha}}{\epsilon_0}. \tag{3.2}$$

Tous les travaux de cette thèse utilisent une impulsion pompe polarisée linéairement. On substitue i par $\|$ dans équation 3.1) lorsque l'axe d'évaluation de $\langle \cos^2\theta \rangle$ est selon l'axe de polarisation et i par $\perp$ losque l'on évalue cette quantité à 90° de ce dernier. La variation d'indice induite par un alignement évalué selon l'axe de polarisation de l'impulsion pompe $\Delta n_\| = n_\| - n_0$ est évalué à partir de l'équation 3.1

$$(n_0 + \Delta n_\|)^2 \;=\; 1 + \frac{\rho}{\epsilon_0}\Bigg((\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2\theta_\| \rangle - 1/3)\Bigg), \tag{3.3}$$

Au premier ordre du développement de Taylor puis en considérant la variation d'indice $\Delta n_\|$ petite par rapport à n_0, il vient

$$\Delta n_\| \approx \frac{\rho\Delta\alpha}{2n_0\epsilon_0}\left(\langle \cos^2\theta_\| \rangle - 1/3\right). \tag{3.4}$$

L'indice de réfraction globale du gaz ne change pas avec le réarrangement des axes moléculaires

$$\sum_{i=x,y,z}\left(\langle \cos^2\theta_i \rangle - 1/3\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=x,y,z}\Delta n_i = 0. \tag{3.5}$$

Les axes perpendiculaires à l'axe de polarisation présentent, par symétrie, des degrés d'alignements identiques. En utilisant la formule 3.5, le degré d'alignement de tout axe perpendiculaire peut être défini à partir du degré d'alignement sur l'axe de polarisation du laser.

$$\big(\langle\cos^2\theta_\perp\rangle - 1/3\big) = -\frac{1}{2}\big(\langle\cos^2\theta_\parallel\rangle - 1/3\big). \tag{3.6}$$

L'indice de réfraction des axes perpendiculaires peut ainsi s'écrire

$$\Delta n_\perp \approx -\frac{\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\big(\langle\cos^2\theta_\parallel\rangle - 1/3\big). \tag{3.7}$$

À 45° de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe, la biréfringence induite par l'alignement est la différence d'indice entre les axes parallèle et perpendiculaire. En combinant les équations 3.4 et 3.7 on obtient la biréfringence Δn_{bir} du milieu

$$\Delta n_{bir} = \Delta n_\parallel - \Delta n_\perp, \tag{3.8}$$

$$\Delta n_{bir} \approx \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\big(\langle\cos^2\theta_\parallel\rangle - 1/3\big). \tag{3.9}$$

La mesure des variations d'indices parallèle et perpendiculaire ainsi que la biréfringence sont à la base des différentes techniques tout-optiques de mesure du degré d'alignement moléculaire proposées ci dessous.

3.3 Technique de polarisation 1D

Cette technique a été développée dans le laboratoire pour mesurer le degré d'alignement des molécules en régime soudain pendant la thèse de Vincent Renard [93]. Dans cette partie, le principe de mesure expérimentale ainsi que l'analyse des différents signaux d'alignement produits par cette méthode sont présentés. Une impulsion pompe d'éclairement élevée et linéairement polarisée se propage dans un milieu moléculaire en phase gazeuse. Après le passage de l'impulsion, les molécules vont s'aligner selon l'axe de polarisation de la pompe ou se délocaliser dans un plan perpendiculaire à ce même axe. Par conséquent, l'échantillon devient anisotrope. L'axe de polarisation de la pompe ainsi que ses axes perpendiculaires décrivent les axes neutres d'un milieu biréfringent. La biréfringence est mesurée par une impulsion sonde, de faible intensité et polarisée à 45° de l'impulsion pompe. La biréfringence induite par les molécules alignées rend légèrement elliptique la polarisation de l'impulsion sonde. Le signal expérimental est la composante perpendiculaire à la polarisation initiale de l'impulsion. Ce signal est mesuré par

un système de polariseur et analyseur croisé placé sur le trajet de la sonde. En balayant le délai pompe-sonde, la biréfringence engendrée par la pompe est mesurée de manière résolue en temps. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 3.2. L'impulsion pompe (de forte énergie) et l'impulsion sonde (de faible énergie) sont créées à partir du même faisceau laser par une réflexion sur une lame de verre. L'énergie de l'impulsion pompe est ajustée par l'association d'une lame demi-onde et d'un polariseur. Le délai temporel relatif entre les deux impulsions est ajusté par un coin de cube placé sur une platine de translation motorisée. Les

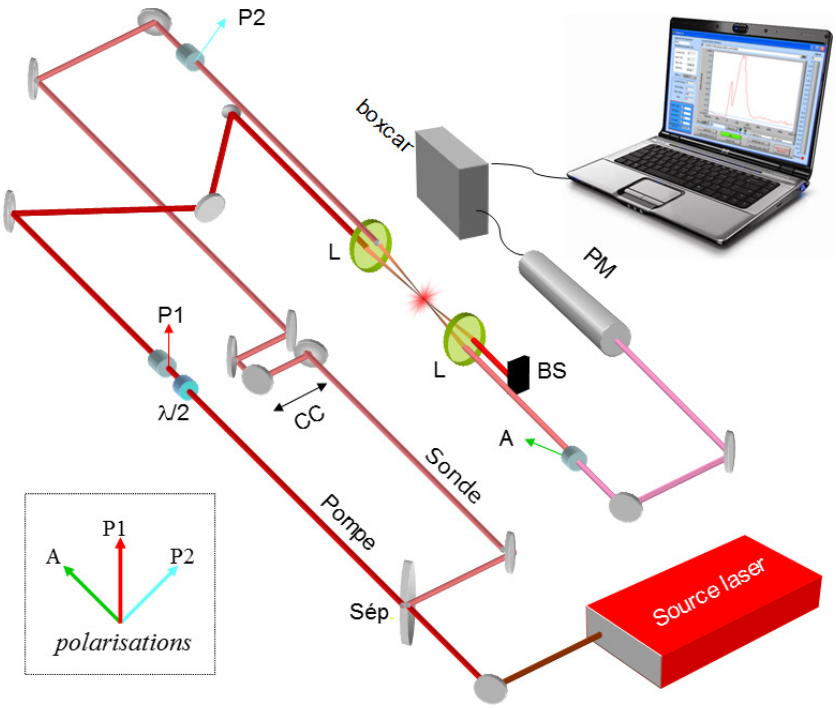

Fig. 3.2: Dispositif de technique de polarisation 1D. Les éléments P_1, P_2 et A décrivent respectivement les polariseurs à fort taux d'extinction de la pompe, de la sonde, et de l'analyseur. Leurs axes respectifs sont représentés par une flèche. CC est le coin de cube placé sur une ligne à retard, $\lambda/2$ la lame demi-onde et Sép est la lame de verre séparatrice. Les éléments notés L décrivent les lentilles de focalisation et de collimation. L'énergie du faisceau sonde est mesurée par un photomultiplicateur PM.

deux faisceaux arrivent ensuite de manière colinéaire mais spatialement décalés sur une même lentille. La lentille focalise les deux faisceaux en son point focal. La concentration de l'énergie lumineuse des lasers utilisés dans cette thèse (*cf.* annexe B), sur des foyers de quelques dizaines de micromètres de diamètre, permet aisément d'atteindre des éclairements de l'ordre de plusieurs dizaines de térra-watt par centimètres carrés (1 TW.cm^{-2} = 1.10^{16} W.m^{-2}). Le signal

de biréfringence est mesuré pour chaque délai pompe-sonde par un photomultiplicateur. Ces signaux sont enregistrés par un ordinateur qui pilote l'expérience [1].

Pour un délai pompe sonde τ donné, le signal I_{sig} recueilli sur le détecteur se modélise sous la forme [74] :

$$I_{sig}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(t-\tau) \sin^2\left(\frac{\Delta\varphi\,(t)}{2}\right) dt, \tag{3.10}$$

avec $I_{snd}(t)$ le profil temporel de la sonde et $\Delta\varphi(t)$ le déphasage induit dans la zone d'interaction par l'alignement moléculaire. Ce déphasage est modélisé dans la zone de recouvrement des impulsions par

$$\Delta\varphi(t) = \frac{2\pi\Delta n_{\mathrm{bir}}(t)L}{\lambda}, \tag{3.11}$$

avec $\Delta n_{bir}(t)$ la biréfringence définie par l'équation 3.9, L la longueur d'interaction et λ la longueur d'onde du laser. Les déphasages potentiels induits par les molécules considérées dans cette thèse sont présentés sur la figure 3.3 dans les conditions expérimentales usuelles. Les

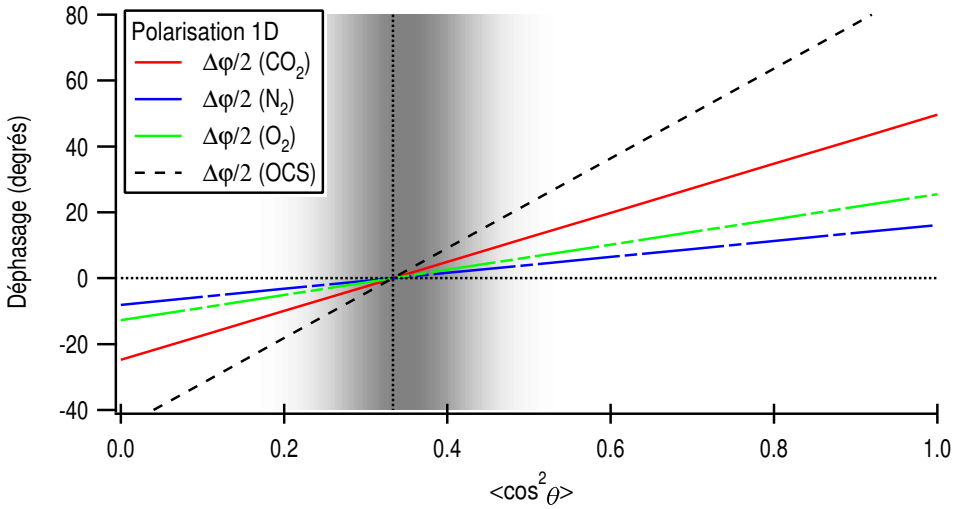

Fig. 3.3: Déphasages induits par CO_2, N_2, O_2 et OCS dans les conditions normales de température et de pression en fonction du degré d'alignement en considérant un angle de 4° entre la pompe et la sonde, un foyer de 45 μm et une densité homogène de molécules. La zone grisée représente les degrés d'alignements communément produits.

mesures d'alignement moléculaires ont été réalisées qu'avec des déphasages de faible amplitude. Les forts degrés d'alignements on été mesurés à basse pression ou dans un volume d'interaction

1. Lors de l'expérience que nous avons réalisée au FORTH d'Héraklion en Grèce, j'ai participé à l'élaboration du programme d'acquisition automatique des données expérimentales.

réduit. L'approximation de Gauss $\sin(\Delta\varphi/2) \approx \Delta\varphi/2$ peut alors être employée à ce stade. Le signal expérimental se simplifie comme suit

$$I_{sig}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(t-\tau)\Delta n_{bir}^2(t)dt, \tag{3.12}$$

Lorsque l'on balaye une fenêtre de délais pompe-sonde τ, on obtient le signal expérimental $S_{homo}(t)$ résolue en temps. Ce signal s'écrit en fonction du degré d'alignement comme suit :

$$S_{homo}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\Big(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - \frac{1}{3}\Big)\right]^2, \tag{3.13}$$

Une illustration de ce signal est présentée sur la figure 3.4. Ce principe de détection de l'alignement est dit "homodyne". En détection homodyne, la forme du signal dépend fortement de

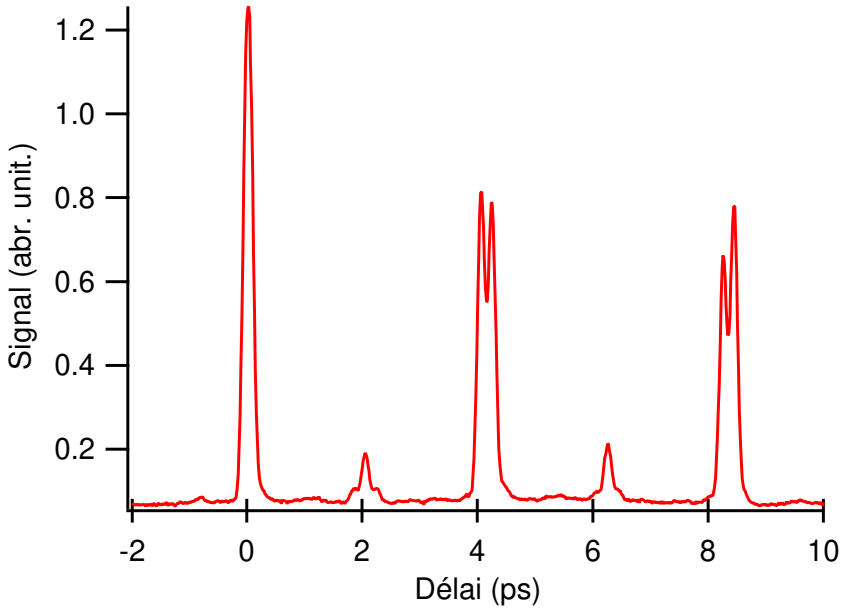

Fig. 3.4: Signal expérimental obtenu par la technique de polarisation 1D dans la molécule d'azote en détection dite "homodyne" pour un éclairement moyen d'environ 5 TW.cm^{-2}, d'une durée d'impulsion de 100 fs en cuve statique et à température ambiante.

l'alignement permanent. Son effet est illustré sur la figure 3.5. Lorsque l'éclairement est faible l'alignement permanent est proche de 1/3 (figure *(a)*). Le signal théorique de la technique de polarisation 1D ne permet pas de distinguer les pics d'alignement de ceux de délocalisation planaire. Seul l'alignement transitoire produit du signal post-pulse. Pour des éclairements plus intenses (figure *(b)*), l'alignement permanent augmente et décale la valeur moyenne de la réponse rotationnelle au delà de 1/3. Cet effet augmente les valeurs des pics d'alignement au dépens des

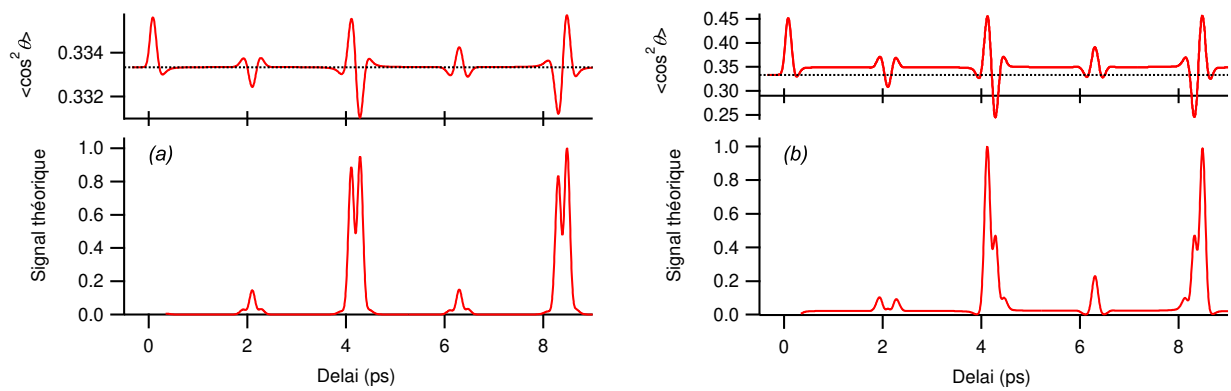

Fig. 3.5: Effet de l'hétérodynage de l'alignement transitoire par l'alignement permanent dans l'azote à température ambiante pour des éclairements théoriques de *(a)* 1 TW.cm^{-2} et *(b)* 50 TW.cm^{-2} et une durée d'impulsion de 100 fs. Les graphiques du dessus montrent les degrés d'alignement et ceux en dessous, les signaux théoriques de la technique de polarisation 1D.

pics de délocalisation. Le signal (équation 3.13) accentue fortement l'asymétrie entre l'amplitude des pics d'alignement et celle de délocalisation planaire (figure *(b)*). À travers l'asymétrie entre les pics d'alignement et de délocalisation ainsi que la forme des transitoires, il est possible d'obtenir précisément le degré d'alignement.

Le signal expérimental est produit par l'ensemble des molécules présentes dans le volume d'interaction. Pour tenir compte des conditions réelles d'expérience, l'aspect spatial de l'interaction entre les faisceaux pompe et sonde doit être pris en compte. En considérant des profils spatialement Gaussiens, on peut montrer que la forme du signal détecté correspond à celle d'un degré d'alignement effectif produit pour un éclairement I_{eff} :

$$I_{eff} \approx I_{p_0}/1,7. \tag{3.14}$$

I_{p_0} représente l'éclairement crête de l'impulsion pompe (la méthode de calcul est similaire à celle décrite dans l'annexe D). A la biréfringence Δn_{bir} peut s'ajouter la biréfringence statique induite par les éléments optiques présents entre les polariseurs de la sonde. En effet, les contraintes mécaniques sur les hublots de la cuve de gaz et sur les lentilles de focalisation et de collimation peuvent générer une biréfringence additionnelle au système. En première approximation, cette biréfringence supplémentaire peut se modéliser par l'ajout d'un paramètre P constant dans l'expression du signal (équation 3.13)

$$S^p_{hete}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\left(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - \frac{1}{3} + P\right)\right]^2. \tag{3.15}$$

Le signe et la valeur de P sont directement à comparer au degré d'alignement. Si $P > 0$, la biréfringence statique favorise le signal produit par un alignement, et si $P < 0$ les pics de délocalisation planaire sont amplifiés. Le cas particulier, plus délicat à obtenir expérimentalement, où $P = 0$ correspond à une détection homodyne pure (*cf.* équation 3.13). L'amplitude et le signe de P peut être contrôlé expérimentalement en appliquant des pressions mécaniques uniformes sur une lame de verre placée entre les polariseurs croisés de la sonde. Pour obtenir une composante P de même amplitude mais de signe opposé, il suffit de tourner de 90° la lame de verre sous contraintes. Selon sa valeur, ce paramètre hétérodyne le signal produit par les transitoires d'alignements au même titre que l'alignement permanent. La modification engendrée par P est expérimentalement illustrée sur la figure 3.6 dans un cas où sa valeur est légèrement plus grande que l'amplitude des transitoires d'alignement. Les graphiques *(a)* et *(b)* ont été réalisés pour une même valeur $|P|$ mais de signe respectivement positif puis négatif. L'équation 3.15 peut se développer sous la forme :

$$S^{p}_{hete}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(\underbrace{\left(\langle \cos^2\theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right)^2}_{(1)} + \underbrace{2P \left(\langle \cos^2\theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right)}_{(2)} + \underbrace{P^2}_{(3)} \right). \tag{3.16}$$

Cette équation comporte trois termes qui ont chacun des actions bien distinctes sur le signal total. Le terme *(1)* reproduit exactement le signal homodyne défini par l'équation 3.13. Le terme *(2)* crée un signal dit "hétérodyne pur", et le terme *(3)* produit un fond constant au signal. Ce système de détection est dit "hétérodyne partiel" car c'est un mélange de signaux de plusieurs natures. Dans le cas où P est grand par rapport au degré d'alignement, le terme *(1)* de l'équation 3.16 peut avoir une contribution plus faible que le terme *(2)*. Dans ce cas, le signal se rapproche d'une détection hétérodyne pure qui repose sur un fond constant. Une valeur importante de P rajoute un bruit expérimental non négligeable. Pour isoler la contribution hétérodyne pure, il est plus judicieux de réaliser deux mesures indépendantes dans les mêmes conditions expérimentales, utilisant des contributions P_1 et P_2 (*cf.* équation 3.15) telles que $P_1 = -P_2$. Cette condition est expérimentalement réalisée à l'aide d'une lame de phase [2] placée entre les polariseurs croisés sur le trajet du faisceau sonde (*cf.* figure 3.2). En soustrayant ces

2. La lame de phase doit être de biréfringence variable pour s'adapter à l'ordre de grandeur des biréfringences induites par l'alignement. Cet élément optique est réalisé à l'aide d'une lame de verre sur laquelle on applique volontairement des pressions mécaniques.

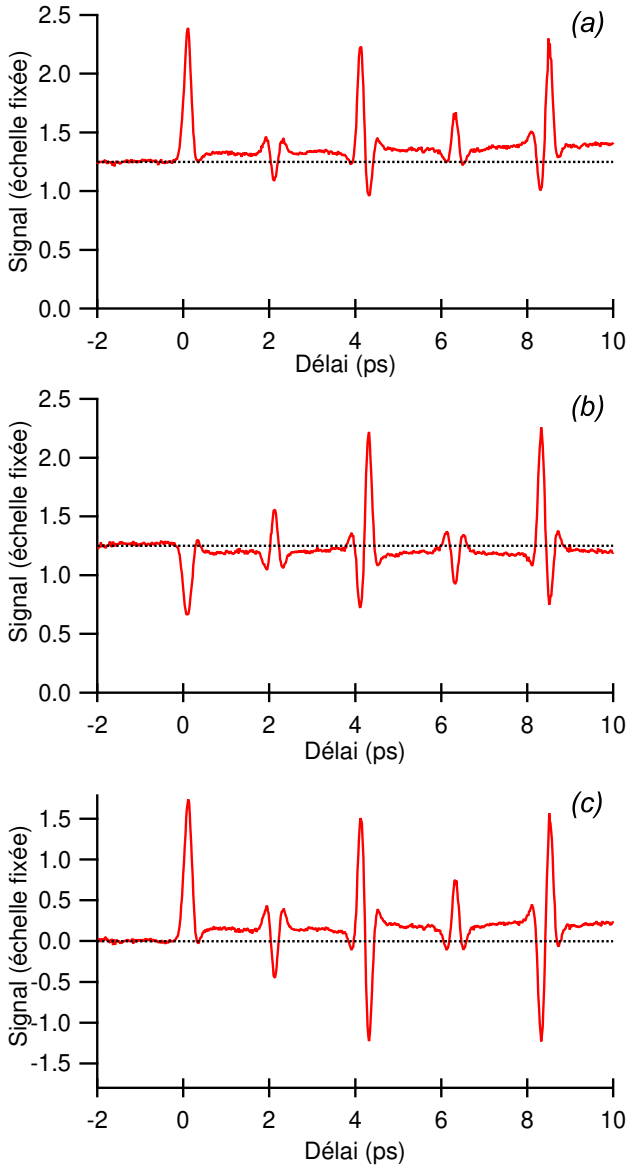

Fig. 3.6: Les graphiques *(a)* et *(b)* sont obtenus avec un hétérodynage $|P|$ identique respectivement positif et négatif. Le niveau d'hétérodynage ($I_{snd}(t) \otimes P^2$) est donné par les lignes en pointillés. Le graphique *(c)*, en détection hétérodyne pure, est obtenu par la soustraction des graphiques *(a)* et *(b)*. Ces données ont été réalisées pour la molécule d'azote à température ambiante après le passage d'une impulsion de 100 fs et d'éclairement effectif de 30 TW.cm^{-2}.

signaux, il vient :

$$S_{hete}(t) = S^{p}_{hete}(t) - S^{-p}_{hete}(t), \tag{3.17}$$

$$S_{hete}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(4P\left(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - \frac{1}{3}\right)\right). \tag{3.18}$$

Un exemple de courbe hétérodyne pure est présenté sur la figure 3.6*(c)* par soustraction des

données des graphiques figures 3.6 *(a)* et *(b)*. La détection hétérodyne pure fournit des traces directement proportionnelles au degré d'alignement ($\langle\cos^2\theta\rangle - 1/3$) (*cf.* figure 2.3).

3.4 Technique de polarisation 2D

Pour sonder la biréfringence induite par l'alignement de manière résolue en temps avec la technique de polarisation 1D, il est nécessaire de faire une expérience pompe-sonde pour chaque délai de la fenêtre temporelle désirée. En fonction de la stabilité et de la cadence du laser, la mesure du degré d'alignement résolue en temps peut nécessiter un temps d'acquisition conséquent. Pour certaines expériences, cette contrainte peut constituer un frein important. Par exemple, l'utilisation d'algorithmes d'optimisation couplés à un dispositif de mise en forme d'impulsion pour optimiser et contrôler le degré d'alignement expérimental nécessite une mesure complète du degré d'alignement pour effectuer une itération [33–35, 41, 42, 69]. Ces algorithmes requièrent un grand nombre de mesures pour converger. Si le temps expérimental est trop important, la méthode ne sera pas efficace. Dans ce cas, le champ de paramètres libres doit être restreint [69].

En ce sens, les techniques de mesure d'alignement monocoup se sont développées ces dernières années [70–72, 112]. Basée sur la technique de polarisation 1D, l'équipe de Vrakking a développé une méthode monocoup de mesure de la biréfringence [70] en utilisant une impulsion sonde temporellement étirée par glissement de fréquence. Chacune des composantes spectrales de l'impulsion sonde présente un délai vis-à-vis de l'impulsion pompe qui lui est propre. La mesure de l'alignement résolue en temps de la biréfringence du milieu est réalisée à partir de la mesure de l'intensité spectrale.

Milchberg et *al.* [71] utilisent eux aussi une impulsion sonde temporellement étirée par glissement de fréquence pour résoudre temporellement l'interaction. Le spectre de l'impulsion sonde est étendue en un super continuum de 100 nm de large pour avoir une meilleure résolution des délais pompe-sonde. Dans leur configuration, la mesure de l'alignement repose sur l'effet de modulation de phase induite par des molécules alignées. Les interférences spectrales entre le faisceau sonde et un faisceau de référence sont mesurées sur un spectromètre optique. Le détecteur bidimensionnel du spectromètre permet de résoudre spatio-temporellement l'interaction. Hartinger et Bartels [72] utilisent, quant à eux, un dispositif simplifié de celui de Milchberg et *al.*.

La technique de polarisation 2D proposée ici est une nouvelle technique de mesure de l'alignement monocoup. Le dispositif est similaire au "Femtosecond Time-resolved Optical Polarigraphy" (FTOP) [113–118] développé par l'équipe de Fujimoto et *al.* pour observer la propagation des impulsions intenses et ultracourtes dans des gaz denses et des solides. La faculté de la méthode à détecter les transitoires d'alignement de l'azote à haute pression a été mentionnée et expliquée [113] sans que l'étude n'ait été approfondie. Nous avons appliqué cette méthode et l'avons adaptée à la mesure du degré d'alignement moléculaire [112]. Après une brève présentation du principe expérimental, l'approche théorique est expliquée en détails et les résultats sont montrés pour différentes molécules.

3.4.1 Principe expérimental

Considérons une impulsion laser ultracourte se propageant dans le sens positif de l'axe $\vec{y}$. On définit le temps t=0, l'instant où l'impulsion est centrée en $\vec{y} = \vec{0}$. Une molécule placée à une position y donnée, interagit avec l'impulsion à un instant

$$t = y/v_g, \tag{3.19}$$

avec v_g la vitesse de groupe de l'impulsion approximée à la vitesse de la lumière dans le vide

$$v_g \approx c. \tag{3.20}$$

Une illustration de la propagation d'une impulsion lumineuse ultracourte dans un gaz moléculaire est présentée sur la figure 3.7. Une distribution uniforme de molécules sur un in-

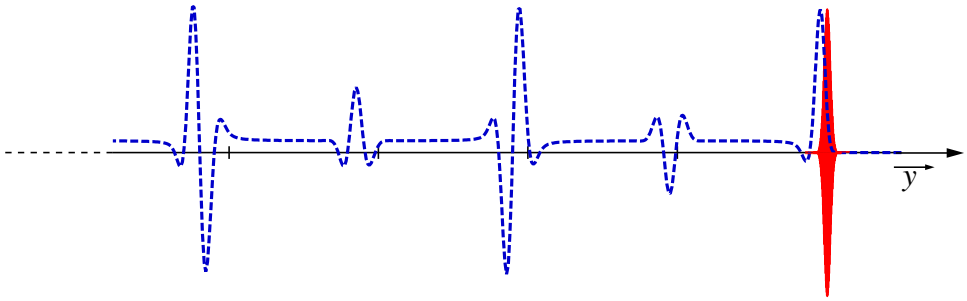

Fig. 3.7: Illustration de la propagation selon $\vec{y}$ d'une impulsion ultracourte dans un milieu moléculaire. L'impulsion est représentée en courbe pleine et le degré d'alignement à un instant donné en pointillés.

tervalle Δy contient l'information de la dynamique rotationnelle des molécules sur une fenêtre temporelle Δt

$$\Delta t = \Delta y / c. \tag{3.21}$$

Le principe de cette technique monocoup est de sonder le degré d'alignement des molécules perpendiculairement à l'axe de propagation de l'impulsion pompe. La mesure repose sur la biréfringence induite par l'échantillon de molécules alignées. L'analyse spatiale du signal donne accès à la mesure résolue en temps du degré d'alignement.

Le dispositif de mesure de biréfringence 2D est présenté sur la figure 3.8. L'impulsion pompe

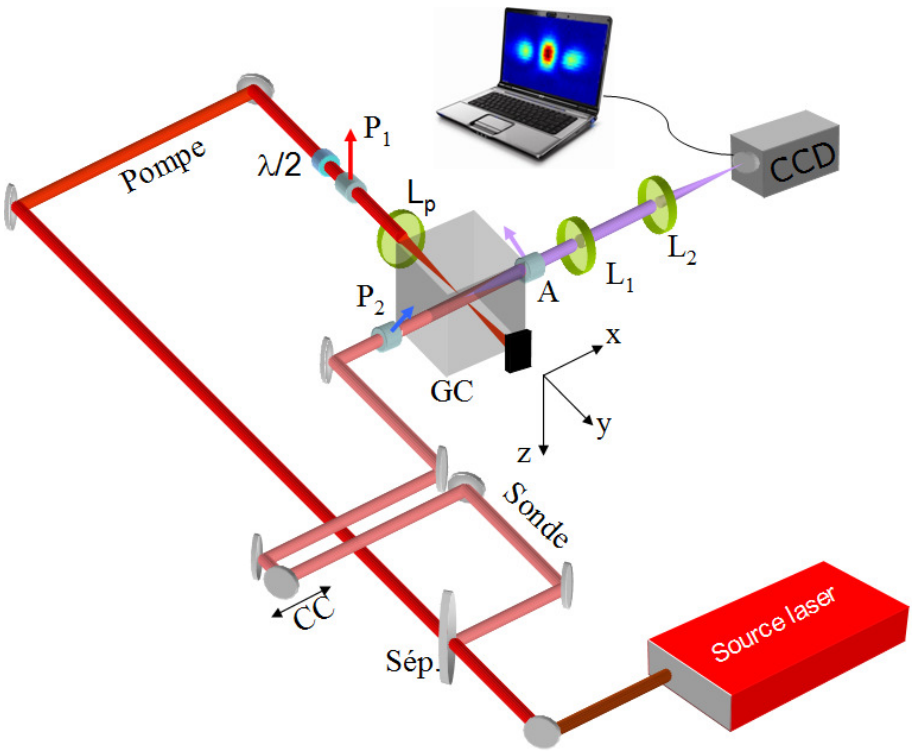

Fig. 3.8: Dispositif de la technique de polarisation 2D utilisée pour observer l'alignement non-adiabatique. Les éléments P_1, P_2 et A décrivent respectivement les polariseurs de la pompe, de la sonde et de l'analyseur (leurs axes sont indiqués par une flèche). CC est le coin de cube placé sur une ligne à retard, Sép est la séparatrice et GC la cuve de gaz statique. L_p est la lentille de focalisation de la pompe et L_1 & L_2 sont les lentilles du système d'imagerie.

est polarisée selon $\vec{z}$, l'impulsion sonde est polarisée à 45° des axes $\vec{z}$ et $\vec{y}$. La biréfringence induite par les molécules conduit à une ellipticité inhomogène du profil de l'impulsion sonde. Le signal est mesuré par un système de polariseur et analyseur croisés. Le profil de biréfringence des molécules est spatialement reconstruit à l'aide d'un système d'imagerie composé de lentilles

minces. L'image est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD refroidie par effet Peltier. Cette caméra possède un temps d'exposition ajustable de quelques microsecondes à 100 ms en mode déclenché permettant d'effectuer des détections *monocoup* ou moyennées sur plusieurs tirs laser selon la cadence du laser. Pour un délai pompe sonde τ fixé par la ligne à retard, différentes plages temporelles τ_{obs} sont accessibles

$$\tau_{obs}(\tau) = \tau \pm \Delta y/(2c). \tag{3.22}$$

3.4.2 Modélisation du signal

Le signal mesuré par la technique de polarisation 2D est un signal de biréfringence [3]. D'une manière similaire à la technique de polarisation 1D, il est modélisé par l'équation 3.12 résolue sur le profil spatial de l'impulsion sonde [4]

$$S_{bir2D}(\gamma y, \gamma z, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(y, z, t-\tau)\Delta n_{bir}^2\,(y, z, t)\,d\tau, \tag{3.23}$$

avec γ le grandissement du système d'imagerie.

Une impulsion lumineuse aux alentours de son point de focalisation peut être décrite par

$$I_p(x, y, z, t) = I_{p_0}\left(\frac{\omega_{p_0}}{\omega_p(y)}\right)^2 \exp\left(-2\frac{(x^2+z^2)}{\omega_p^2(y)}\right)\exp\left(-4\ln 2\left(\frac{t-y/c}{\tau_p}\right)^2\right), \tag{3.24}$$

I_{p_0}, ω_{p_0} et τ_p respectivement l'éclairement crête, le rayon de ceinture, et la durée temporelle de l'impulsion pompe (*cf.* annexe A). L'alignement induit par le passage de ce type d'impulsion est décrit par la quantité $\langle\cos^2\theta\rangle(x, y, z, t)$. Une illustration de l'impulsion ainsi que la réponse rotationnelle associée est présentée sur la figure 3.9.

En utilisant l'équation 3.9, la biréfringence est définie par

$$\Delta n_{bir}(x, y, z, t) \approx \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\big(\langle\cos^2\theta\rangle(x, y, z, t) - 1/3\big). \tag{3.25}$$

L'impulsion sonde se propage finalement dans un milieu de biréfringence non uniforme et qui évolue pendant sa propagation. La biréfringence traversée par l'impulsion sonde peut être vue comme un effet accumulé défini comme suit

$$\Delta n_{bir}(y, z, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \Delta n_{bir}(x, y, z, t + x/c)dx. \tag{3.26}$$

3. Comparé à la technique de polarisation 1D, la distance d'intéraction est environ 15 fois plus petite. Par conséquent les déphasages considérés sont 15 fois plus faible que ceux présentés sur la figure 3.3

4. La variable spatiale x est intégrée dans la quantité $\Delta n_{bir}\,(y, z, t)$ définie par la suite à travers l'équation 3.26.

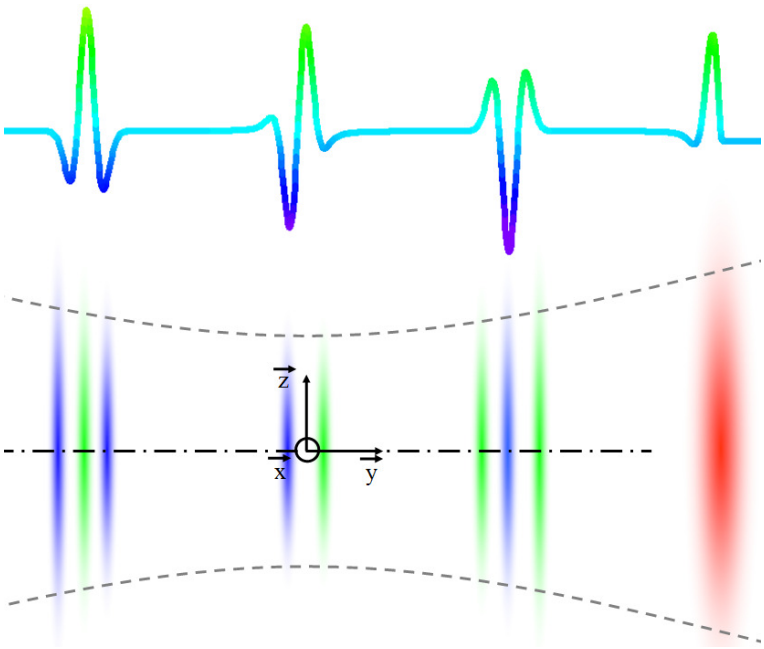

Fig. 3.9: Représentation de la focalisation de l'impulsion pompe (à droite) se propageant selon $\vec{y}$ dans un échantillon moléculaire. La réponse rotationnelle retardée $\langle \cos^2 \theta \rangle (x, y, z, t)$, dont la forme est rappelée ci-dessus, est représentée par les autres taches colorées.

La profondeur de champ est supposée ici grande par rapport au rayon de l'impulsion pompe ω_p. Le signal de la technique de polarisation 2D s'écrit alors

$$S_{bir2D}(\gamma y, \gamma z, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(y, z, t - \tau) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Delta n_{bir}(x, y, z, t + x/c) dx \right]^2 d\tau. \tag{3.27}$$

Il est à noter que ces équations prennent en compte la propagation de l'impulsion pompe lors de la traversée de la zone d'interaction par l'impulsion sonde. Suivant la position de l'impulsion sonde sur l'axe x, la position de l'impulsion pompe évolue. Cette évolution simultanée induit un délai différent pour chaque position de la sonde dans la zone d'interaction. Les transitoires d'alignement se décalent vers les y positifs lors de l'interaction. La figure 3.10 illustre l'influence de la taille de l'impulsion pompe sur le temps à considérer lors de l'intégration des signaux de biréfringence sur l'axe $\vec{x}$.

3.4.3 Simplification du modèle

La simulation numérique du signal théorique de la technique de polarisation 2D nécessite de connaître les degrés d'alignements moléculaires pour la gamme d'éclairement pompe traversée par l'impulsion sonde (équation 3.24 et 3.25). La simulation numérique des degrés d'alignements

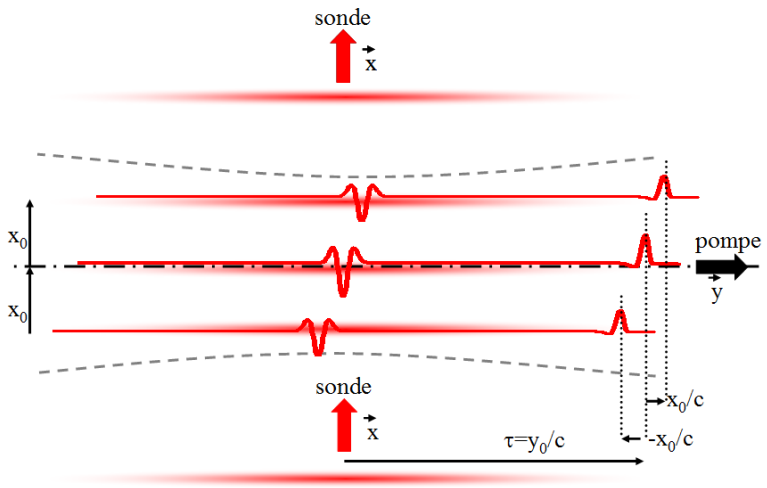

Fig. 3.10: Illustration de la propagation de l'impulsion sonde dans la zone de focalisation de l'impulsion pompe dans le cas où son temps de traversée est comparable aux variations des transitoires d'alignement.

des molécules considérées nécessite, à température ambiante, un temps de calcul non négligeable. Afin de limiter ce temps de calcul, il est possible de simplifier numériquement ce modèle pour qu'une seule simulation de la quantité $\langle \cos^2\theta \rangle$ soit nécessaire pour simuler chacune des lignes y à des positions z de l'image expérimentale.

Dans l'hypothèse où l'alignement est linéaire avec l'éclairement, on peut montrer que la biréfringence intégrée sur la zone d'interaction peut se mettre sous la forme :

$$\Delta n_{bir}(y,z,t) \propto \left(\underbrace{e^{-2\frac{(t^2)}{(\omega_{p_x}(z)/c)^2}}}_{(a)} \right) \otimes \left(\underbrace{\langle \cos^2\theta \rangle_{I_{eff}}(t - y/c) - 1/3}_{(b)} \right) \tag{3.28}$$

Le premier terme *(a)* dépend de la taille de focalisation de l'impulsion pompe selon l'axe $\vec{x}$ qui peut être différent pour chaque ligne z. Le rayon du faisceau pompe $\omega_{p_x}(z)$ divisé par la vitesse de la lumière est homogène à un temps. La convolution entre les deux termes est réalisée sur la variable temporelle. Le terme *(b)* correspond à l'alignement effectif de la ligne située à une position z. Le degré d'alignement $\langle \cos^2\theta \rangle_{I_{eff}}$ est obtenu par la simulation de $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ pour un éclairement effectif défini par

$$I_{eff} \approx \frac{I_p(x=0,z)}{1,4}. \tag{3.29}$$

L'éclairement effectif est obtenu de manière similaire à celle décrite dans l'annexe D qui évite un calcul complet du signal produit dans la zone d'interaction.

Dans le cas où le temps de traversée de la zone d'interaction par l'impulsion sonde n'est

pas négligeable par rapport aux variations du degré d'alignement, la convolution entre les deux termes de l'équation 3.28 tend à diminuer l'amplitude des transitoires d'alignement avec l'élargissement de $\omega_{p_x}(z)$. L'alignement permanent, ne dépendant pas du délai post-impulsionnel [5], reste quant à lui insensible à la convolution, et conserve de ce fait son amplitude. L'hétérodynage de l'alignement transitoire par l'alignement permanent tend à augmenter avec le rayon de l'impulsion pompe $\omega_{p_x}(z)$.

Quand le temps de traversée de la zone d'interaction est court par rapport aux variations du degré d'alignement, le terme *(a)* peut être considéré comme un Dirac par rapport au terme *(b)* dans le produit de convolution. L'équation 3.28 se simplifie dans ce cas comme suit

$$\Delta n_{bir}(y, z_0, t) \propto \left(\langle \cos^2\theta \rangle_{I_{eff}}(t - y/c) - 1/3\right). \tag{3.30}$$

On peut noter une certaine similitude entre cette expression et celle de la technique de polarisation 1D définie par l'équation 3.13 respectant la relation 3.14. Seule la valeur de l'éclairement effectif est différemment définie dans ces formules.

3.4.4 Résultats dans CO_2

La première mesure de l'alignement par la technique de polarisation 2D a été réalisée avec la molécule de CO_2. Cette molécule a été choisie car elle produit un signal relativement intense du fait de sa polarisabilité assez importante (tableau 2.1 et équations 2.10 et 3.25). La lentille de focalisation de l'impulsion pompe $L_p = 20$ cm produit un rayon de ceinture $\omega_0 \approx 18$ μm. Le faisceau sonde collimaté a un rayon d'environ 1-2 mm pour obtenir une fenêtre temporelle d'observation de quelques picosecondes. La durée typique d'un transitoire du dioxyde de carbone à température ambiante étant d'environ une picoseconde, la fenêtre d'observation est suffisamment large pour observer chaque transitoire indépendamment. Le grandissement du système d'imagerie est de γ =-2,11.

Les images ainsi que les graphiques représentant leurs lignes horizontales centrales respectives et l'intégration des lignes de chaque image produite en détection *monocoup* par la technique de polarisation 2D sont reportés figure 3.11 pour des délais τ centrés aux alentours des quarts de périodes rotationnelles. On observe alors bien la forme des transitoires d'alignement de CO_2. La palette des couleurs est ajustée sur l'amplitude du signal des images considérées

5. Si l'on néglige la relaxation.

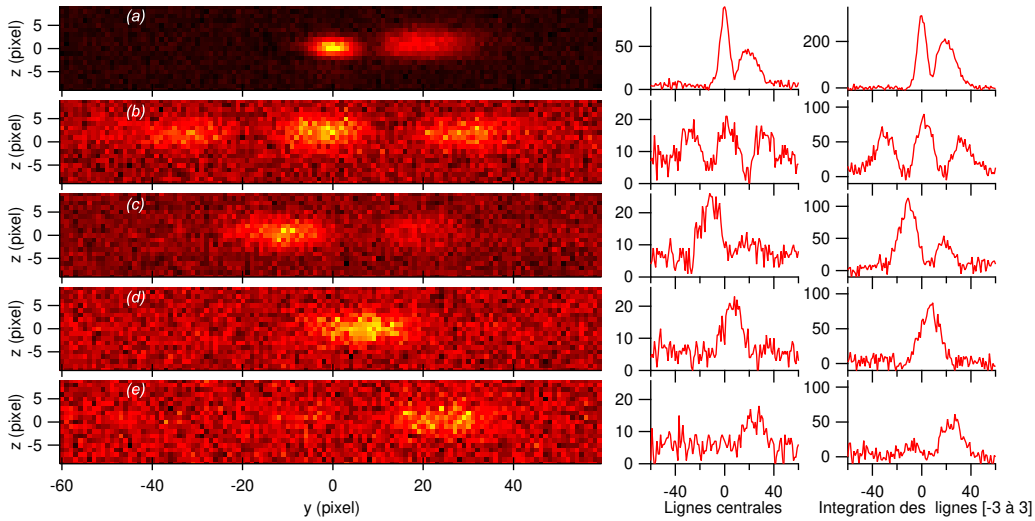

Fig. 3.11: Images obtenues en détection *monocoup* par la technique de polarisation 2D après le passage d'une impulsion d'énergie E=40 μJ, dans une atmosphère de CO_2 à température ambiante. Les délais pompe-sonde correspondent à *(a)* pompe et sonde synchronisées $\tau = 0$, *(b)* $\tau = T_r/4$, *(c)* $\tau = T_r/2$, *(d)* $\tau = 3T_r/4$ et *(e)* $\tau = T_r$. Les signaux sur l'axe de l'impulsion sont présentés sur les graphiques centraux et ceux intégrés sur toutes les lignes horizontales sur les graphiques de droite.

indépendamment. Les axes $(\vec{y}, \vec{z})$ sont indiqués en pixels. La taille des pixels de la caméra est de 6,7 μm, en considérant le grandissement γ du système d'imagerie, on obtient le facteur de conversion de 3,35 μm/pixel. L'étalonnage précis du système peut être effectué à l'aide de la ligne à retard. En appliquant un retard connu, la position du recouvrement des impulsions pompe et sonde change. Ce déplacement fournit alors une valeur précise du grandissement du système d'imagerie et étalonne la conversion espace-temps. La discrétisation temporelle de la mesure issue des images de la figure 3.11 est dans ce cas de 10,5 fs pour la plage totale observée de 1,3 ps par image.

Le système d'imagerie est caractérisé par sa résolution optique et sa profondeur de champ. La résolution optique est définie par [119]

$$R_{\text{opt}} = \frac{1,22 f \lambda}{n_0 D}, \tag{3.31}$$

avec f la distance focale de la lentille (20 cm dans notre cas) et D le diamètre d'ouverture du diaphragme sur la lentille ($\approx$ 2 cm). Ce paramètre est représenté sur la figure 3.12 pour différentes focales et diamètres d'ouverture du diaphragme. Dans notre cas, on peut noter que la résolution optique est de l'ordre de la taille des pixels de la caméra. La profondeur de champ

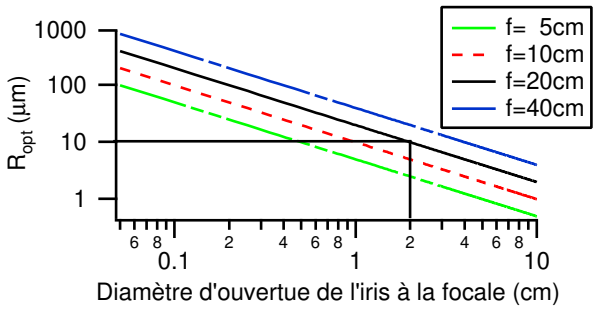

Fig. 3.12: Résolution optique du système d'imagerie pour différentes lentilles f de collimation.

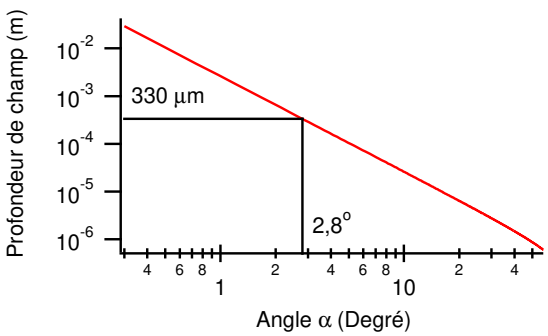

Fig. 3.13: Profondeur de champ d'un système d'imagerie.

du système [119] est définie par

$$\Delta x = \frac{\lambda \cos(\alpha)}{n_0 \sin^2(\alpha)}, \tag{3.32}$$

avec α l'angle produit entre l'axe optique et un rayon passant par l'objet et le bord du diaphragme ($\approx 2,8°$ dans notre cas). La profondeur de champ est présentée sur la figure 3.13 en fonction de l'angle d'ouverture θ du diaphragme. Dans notre cas cette dernière est très largement supérieure à la taille du foyer de l'impulsion pompe. La biréfringence induite par les molécules est alors intégrée selon la composante $\vec{x}$ de l'impulsion pompe (*cf.* équation 3.26). Il est à noter qu'en utilisant un système d'imagerie avec des focales plus courtes, ou un volume d'interaction plus important, il serait possible de résoudre le profil d'alignement selon l'axe $\vec{x}$. Dans ce cas, le profil de molécules alignées serait résolu dans les trois dimensions.

Plusieurs pistes d'optimisation du rapport signal sur bruit (SNR) sont envisageables. Il est possible d'augmenter l'énergie de la sonde, ou d'augmenter la pression, voire d'intégrer plusieurs images. Cette dernière solution a été sélectionnée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'impulsion sonde ne doit pas être trop intense pour ne pas modifier l'état d'alignement du système lors de la mesure. Ensuite, la différence de pression de part et d'autre des hublots de la cuve ne doit pas être trop importante pour limiter les biréfringences mécaniques statiques et non-uniformes induites. Enfin, la stabilité du laser est suffisante pour que l'intégration des images ne soit pas perturbée par les vibrations du dispositif expérimental. La figure 3.14 montre les clichés obtenus lorsque l'on intègre les images de la figure 3.11 sur 100 tirs lasers [6]. Le laser utilisé étant cadencé au kilohertz, une intégration sur une centaine de tirs laser ne nécessite que 100 ms de temps d'acquisition. Cette méthode reste une technique rapide de mesure de

6. L'image *(d)* n'est intégrée que sur 50 tirs laser pour éviter la saturation de la caméra.

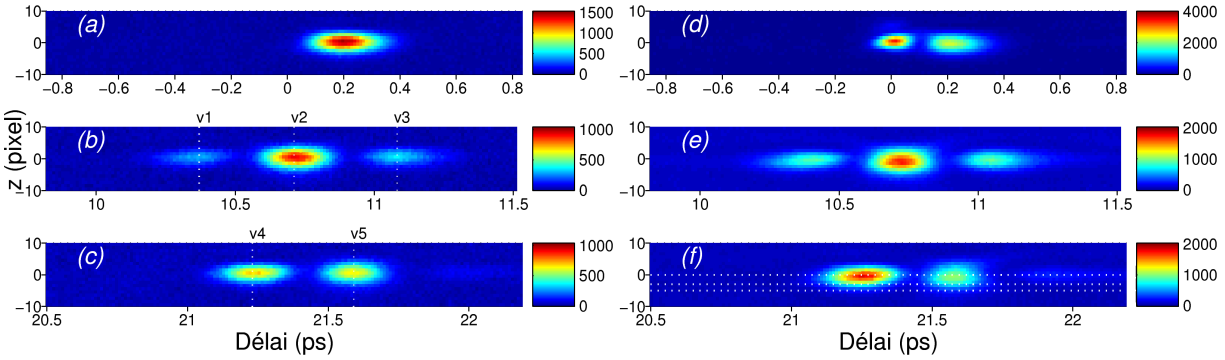

Fig. 3.14: Images obtenues dans CO_2 à une atmosphère par la technique de polarisation 2D intégrées sur 100 tirs laser[6]. Les clichés sont pris après le passage d'une impulsion pompe d'énergie E=20 μJ pour les images de *(a)* à *(c)* et E=40 μJ pour celles de *(d)* à *(f)*. Les transitoires observés sont centrés autour des temps $T_r/4$ pour les images *(b)* et *(e)* et des temps $T_r/2$ pour les images *(c)* et *(f)*.

l'alignement non-adiabatique.

L'analyse des images produites par la technique de polarisation 2D s'effectue en deux temps. Les informations sont extraites à partir des signaux recueillis parallèlement et perpendiculairement à l'axe de propagation de l'impulsion pompe.

a) Signaux perpendiculaires à l'axe de propagation de l'impulsion pompe

L'étude des signaux perpendiculaires à l'axe de propagation de l'impulsion pompe permet d'obtenir une estimation précise de la taille de focalisation de ce dernier.

La distribution en énergie de l'impulsion pompe projetée sur l'axe z est théoriquement définie par :

$$I_p(z) = I_{p0} e^{-2\frac{z^2}{\omega_{pz}^2}} \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\frac{x^2}{\omega_{px}^2}} dx \tag{3.33}$$

ω_{p_x} et ω_{p_z} représentent le foyer de l'impulsion pompe selon les axes $\vec{x}$ et $\vec{z}$. Le signal dépendant quadratiquement de l'alignement et l'alignement linéairement de l'éclairement, l'amplitude de ce dernier selon l'axe $\vec{z}$ représente la distribution en éclairement du faisceau pompe au carré. Les seuls transitoires étudiés par cette méthode sont ceux mesurés après le passage de l'impulsion pompe d'énergie de 20 μJ. L'étude des images en champs faibles évite les problèmes de saturation du degré d'alignement en fonction de l'éclairement (*cf.* paragraphe 2.3.3). Les différents ajustements Gaussiens de l'amplitude des transitoires d'alignements sont présentés sur la figure 3.15. Le rayon de ceinture mesuré par cette méthode vaut $\approx$ 4 pixels, ce qui cor-

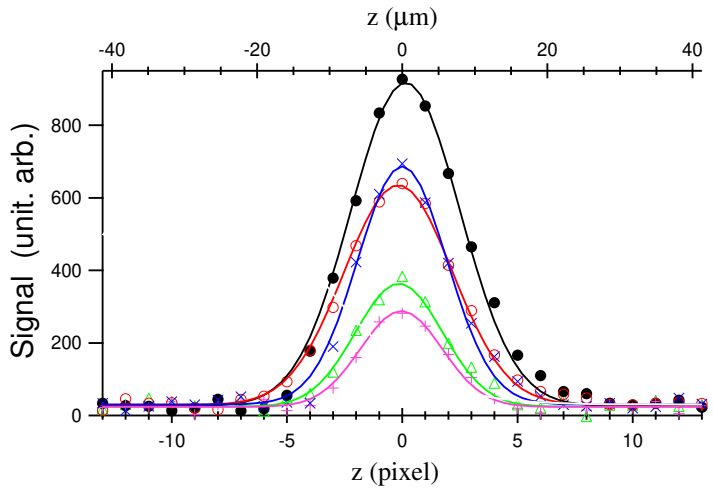

Fig. 3.15: Ajustement Gaussien des colonnes ν_1 (+), ν_2 (•) et ν_3 (△) issues de l'image figure 3.14.*(b)* et des colonnes ν_4 (○), ν_5 (×) de la figure 3.14 *(c)*.

respond à $\omega_0 \approx$18 μm (*cf.* annexe A). Cette dernière valeur est compatible avec les conditions de focalisation laser.

b) Signaux parallèles à l'axe de propagation de l'impulsion pompe

L'étude des signaux parallèles à l'axe de propagation de l'impulsion pompe permet d'extraire des informations relatives au degré d'alignement des molécules ainsi qu'à certaines propriétés de l'impulsion et du milieu dans laquelle elle se propage.

La technique de polarisation 2D résout spatialement l'interaction entre le laser et les molécules. Les signaux mesurés sur les différentes lignes horizontales de l'image sont issues de l'interaction entre la pompe et la sonde sur les plans $(\vec{x}, \vec{y})$. La figure 3.16 présente un ajustement des différentes lignes de l'image de la figure 3.14 *(f)*. Les trois graphiques correspondent aux lignes notées h_1, h_2 et h_3 représentant respectivement les lignes centrales, puis les lignes situées à $z_0 = 3$ et 5 pixels de cette dernière. Les seuls paramètres ajustés sont le facteur d'amplitude, le décalage temporel et l'éclairement I_{eff} de chaque ligne considérée [7]. On peut noter un très bon accord théorie-expérience. À une distance z de l'axe du faisceau pompe, l'éclairement traversé par l'impulsion sonde correspond à

$$I_p(x,z) = I_{p_0} e^{-2\frac{z^2}{\omega_{pz}^2}} \times e^{-2\frac{x^2}{\omega_{px}^2}}. \tag{3.34}$$

7. On rappelle que la forme des transitoires d'alignement évolue avec l'éclairement (*cf.* paragraphe 2.3.3 et figure 3.5).

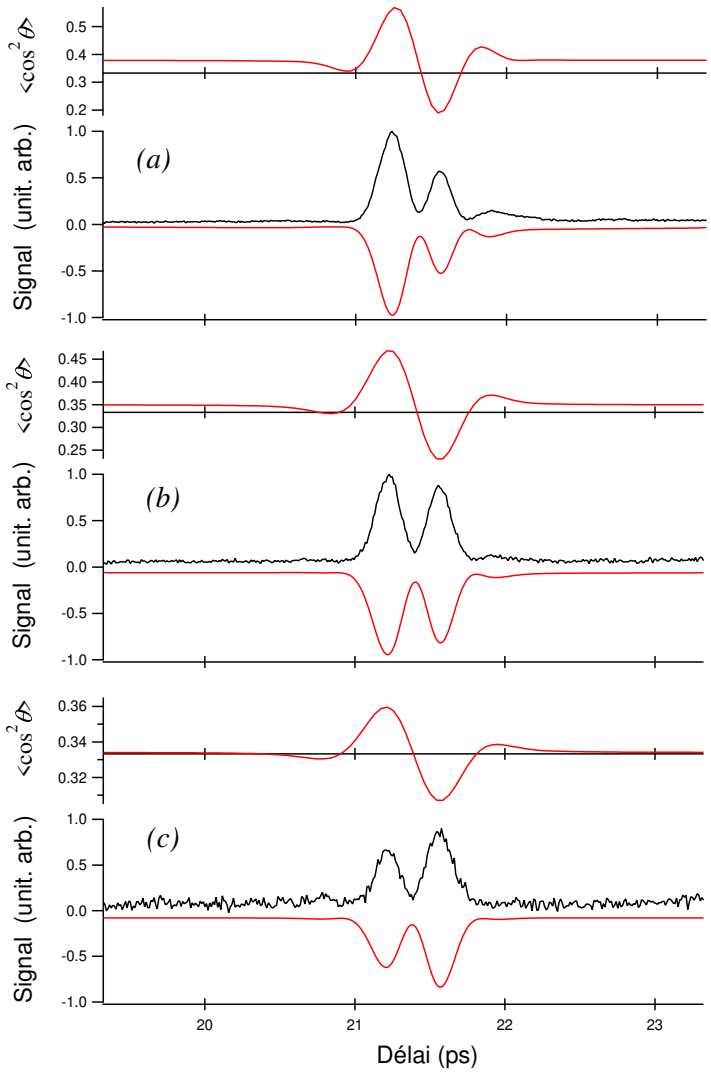

Fig. 3.16: Signal mesuré sur les lignes *(a)* h_1, *(b)* h_2 et *(c)* h_3 de l'image de la figure 3.14 *(f)* avec en miroir leurs ajustements numériques correspondants. Le degré d'alignement à la position (x=0,z) est présenté sur les graphiques du dessus. Les éclairements crêtes des simulations numériques sont de *(a)* $\mathrm{I}_p(x = 0,\ z = 0) = 62$ TW.cm^{-2}, *(b)* $\mathrm{I}_p(x = 0,\ z = 3$ px$) = 34$ TW.cm^{-2} et *(c)* $\mathrm{I}_p(x = 0,\ z = 5$ px$) = 7$ TW.cm^{-2}.

Le profil selon l'axe $\vec{x}$ est toujours le même, cependant, son éclairement crête est pondéré par l'éclairement défini par l'éloignement z de la mesure par rapport à l'axe de l'impulsion pompe. L'énergie lumineuse étant plus concentrée au centre du faisceau, il est normal de trouver les plus forts degrés d'alignements sur les lignes centrales de l'image.

À partir d'une image unique [8], le degré d'alignement est mesuré de manière résolue en temps

8. Un unique tir laser suffit lorsque le SNR est suffisamment bon.

pour une gamme d'éclairements limitée par l'éclairement crête.

3.4.5 Résultats dans O_2

Les molécules légères ayant une période rotationnelle plus courte que les molécules lourdes ont des transitoires rotationnels plus rapprochés les uns des autres. Grâce à sa plage de détection temporelle importante, la technique de polarisation 2D permet d'observer simultanément plusieurs transitoires d'alignement.

La plage temporelle d'observation peut être étendue à condition de prendre les précautions suivantes. Tout d'abord, l'impulsion sonde doit avoir un profil spatial plus large, le diamètre du faisceau sonde étant ici choisi de manière à pouvoir observer une fenêtre temporelle de ≈ 18 ps par mesure. Cette fenêtre correspond à une largeur de 5,3 mm. Il est à noter que la taille des optiques en présence entre les polariseurs croisés du faisceau sonde doit elle aussi être accordée aux dimensions des faisceaux. Pour préserver des conditions d'interaction relativement constantes sur toute la zone de mesure, les caractéristiques de l'impulsion pompe ne doivent pas trop varier, il est alors préférable d'utiliser une focale L_p relativement longue. L'analyse du signal est alors plus aisée dans ces conditions. La figure 3.17 présente un cliché de la réponse rotationnelle obtenu avec la molécule d'oxygène à pression atmosphérique après le passage d'une impulsion de 130 μJ focalisée sur 40 μm à l'aide d'une lentille de 45 cm de distance focale. L'éclairement crête théorique est de $I_{p_0} = 48$ TW.cm^{-2}. Le meilleur ajustement de la ligne centrale a été réalisé en utilisant une simulation numérique à 49 TW.cm^{-2}. Le grandissement optique est de $\gamma = -1,06$. Cette valeur est suffisamment faible pour que la taille de l'image soit contenue dans la largeur de la matrice des capteurs de la caméra. L'utilisation d'un grandissement γ petit augmente, par la même occasion, la quantité de signal par pixel de la caméra. Cette méthode permet aussi de compenser l'anisotropie de polarisabilité inférieure de la molécule d'oxygène par rapport à celle de CO_2 tout en conservant un rapport signal sur bruit satisfaisant. On peut noter le très bon accord entre la simulation numérique et l'expérience, l'excellente résolution des transitoires et la concordance entre les paramètres théoriques et expérimentaux.

L'application de la technique de polarisation 2D à des molécules connues valide la possibilité de mesurer le degré d'alignement des molécules sur une large plage temporelle en un temps réduit. À partir de l'analyse de ces images, il est possible d'extraire des informations complémentaires concernant les caractéristiques de l'impulsion pompe. L'ensemble de ces

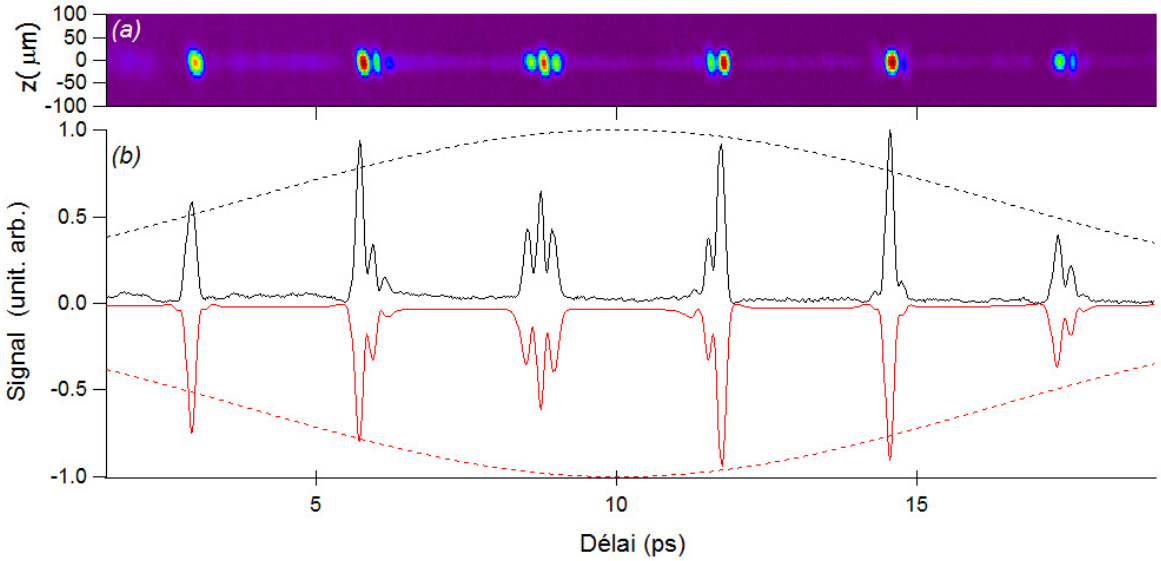

Fig. 3.17: Image mesurée par la technique de polarisation 2D intégrée sur 100 tirs effectuée dans O_2 à pression atmosphérique et à température ambiante (figure du dessus). L'impulsion a une énergie de 130 μJ et une durée de 100 fs. Elle est focalisée par une lentille de 45 cm. Le graphique présente une coupe de signal à $z = 0$, avec en miroir son ajustement numérique correspondant. Le profil spatial de l'impulsion sonde est indiqué par les tirets.

données compilées permet de décrire assez précisément le profil spatial de l'impulsion pompe.

Reconstruction du profil de l'impulsion pompe

Lorsque le foyer de l'impulsion pompe focalisée est relativement important (*cf.* équation 3.28), l'effet de propagation de l'impulsion sonde dans la zone d'interaction ne peut pas être négligé. Cette configuration est à considérer dans le cas de la molécule d'oxygène qui interagit avec une impulsion pompe focalisée par une lentille de focale suffisamment longue. La méthode de reconstruction du profil est la suivante. Pour chaque ligne à une distance z de l'axe de l'impulsion pompe, le signal d'alignement est ajusté en utilisant la formule 3.27 considérant un profil d'éclairement de l'impulsion pompe défini comme suit

$$I_p(x,z) = I_p(x=0,z)e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{\omega_{px}^2(z)}}, \tag{3.35}$$

avec comme paramètre libre $I_p(x=0,z)$, $\omega_{p_x}(z)$ et x_0. Le terme x_0 correspond à un décalage du profil d'éclairement de chacune des lignes. La taille du foyer selon l'axe $\vec{x}$ est réajustée pour chaque ligne de l'axe z.

À partir de ces trois éléments il est possible de déduire le profil spatial du faisceau pompe

dans sa zone de focalisation. Les seules hypothèses effectuées dans ce modèle sont *(i)* sur la forme Gaussienne du profil du faisceau pompe selon l'axe $\vec{x}$ et *(ii)* le fait que le profil spatio-temporel de l'impulsion pompe n'évolue pas au cours de sa propagation dans le milieu sondé. La composante selon l'axe $\vec{x}$ n'est pas directement observée, elle est déduite à travers l'ajustement du paramètre ω_{p_x} de l'équation 3.35. Les profils d'impulsions reconstruits sont présentés sur les

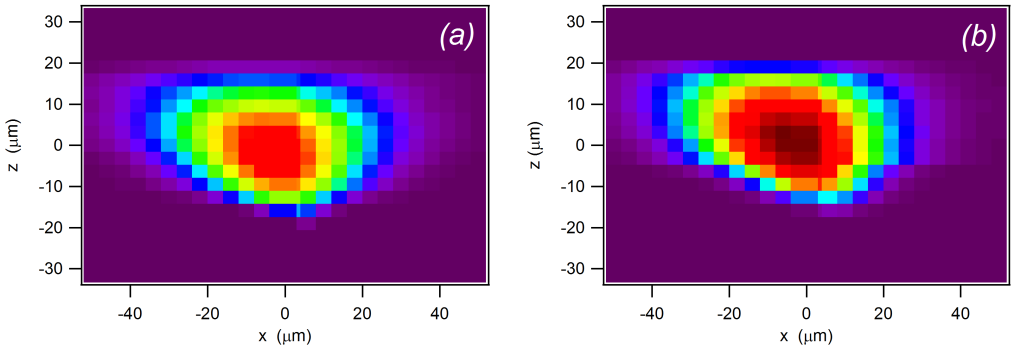

Fig. 3.18: Profils des impulsions pompes reconstruits par l'ajustement des paramètres de la méthode de polarisation 2D pour une même impulsion à deux énergies différentes : *(a)* 90 μJ et *(b)* 130 μJ.

images de la figure 3.18.

L'idée d'utiliser ce dispositif pour observer la propagation des impulsions femtosecondes a déjà été émise par l'équipe de Fujimoto et *al.* [114,115,117]. La méthode et l'objectif ne sont pas rigoureusement les mêmes que ceux présentés ici. Ils utilisent la biréfringence électronique et instantanée du gaz pour observer directement la distribution en énergie du faisceau en régime de filamentation. Dans notre étude, l'impulsion n'est pas directement observée mais elle est reconstruite à partir de son action sur le milieu moléculaire. Notre méthode est plus adaptée à l'observation de la propagation des faisceaux de plus faible éclairement. En champ faible, la contribution de l'effet Kerr électronique au signal est parfois moins intense que celle produite par l'alignement moléculaire. Dans ce cas, l'effet Kerr instantané produit une contribution au signal inférieure à l'alignement intrapulse, le rapport signal sur bruit est alors meilleur lorsque l'on utilise le signal de ce dernier. De plus, l'information extraite des images expérimentales est moyennée sur la zone d'interaction. Dans notre cas, toute modification du profil spatio-temporel de l'impulsion pompe dans la zone d'observation rend l'interprétation plus complexe.

Cette technique de reconstruction de profil ne fait pas partie des applications présentées dans la prochaine partie car elle n'a pas été comparée avec une technique de référence d'analyse

de profil de faisceaux en champ intense. En général, la mesure du profil spatial des impulsions focalisées est réalisée par des dispositifs annexes, la simplicité de cette méthode permettrait d'inclure le contrôle du profil dans les dispositifs expérimentaux. Ce projet peut, par la suite, être développé pour réaliser des caractériseurs de profils post-impulsionnels. En utilisant deux impulsions sondes selon des axes perpendiculaires à l'impulsion pompe, le profil de ce dernier peut être reconstruit sans aucune hypothèse.

3.4.6 Bilan, discussion et perspectives

La technique de polarisation 2D permet une mesure complète et rapide de la réponse d'alignement non-adiabatique. À partir d'une seule image, obtenue à l'aide d'une impulsion laser unique, il est possible d'étudier la dépendance en éclairement de la réponse rotationnelle retardée des molécules avec un rapport signal sur bruit satisfaisant et un pas de discrétisation très faible. La discrétisation temporelle n'est limitée que par la résolution de la caméra et le choix des optiques du système d'imagerie. La méthode est relativement simple à mettre en œuvre car elle n'implique que la superposition d'un faisceau focalisé avec un autre collimaté. Le réglage du système d'imagerie est, lui aussi, très simple car il possède une tolérance de l'ordre de la profondeur de champs du système d'imagerie. Ces deux derniers éléments montrent que cette méthode est très peu sensible aux légers dérèglements de l'axe de propagation de l'impulsion pompe. La plage temporelle maximale obtenue avec cette méthode est de 18 ps ce qui est 9, 14 et 36 fois supérieur aux autres techniques de mesure de degré d'alignement monocoup reportées dans les travaux [71], [72] et [70]. N'étant pas dans une configuration quasi-copropagative, les problèmes liés à l'utilisation d'une impulsion sonde temporellement étirée n'apparaissent pas. En effet, si l'impulsion sonde est légèrement trop intense, les délais sondés par ses dernières composantes spectrales peuvent être perturbés par l'action des premières composantes sur l'échantillon.

Il existe, en revanche, quelques points expérimentalement délicats à optimiser dans le dispositif de polarisation 2D. La zone d'interaction étant micrométrique, la dépolarisation de l'impulsion sonde par les molécules alignées est très faible. En effet, elle est environ quinze fois moins importante que celle obtenue par la technique de polarisation 1D (*cf.* figure 3.3). L'élimination de toutes les biréfringences statiques induites par les éléments optiques est une tâche encore plus délicate que pour la technique d'alignement 1D. Il est à noter que les contraintes mécaniques créées par les supports des hublots, des lentilles et des polariseurs engendrent des biréfringences

non-uniformes sur le profil de l'impulsion sonde. L'interprétation des images obtenues avec des biréfringences statiques non-uniformes s'avère difficile à réaliser. La régularité du profil spatial de l'impulsion sonde est également un élément capital. La puissance du signal sur les capteurs de la caméra dépend linéairement de l'éclairement de l'impulsion sonde, toute inhomogénénité de profil provoque un défaut de mesure, l'utilisation d'un nettoyeur de faisceau (*beam cleaner*) est parfois utile.

La technique de polarisation 2D est très prometteuse en termes de perspectives et applications. En raison de son faible temps d'acquisition et de la quantité d'informations par image, il serait intéressant de coupler cette méthode à un algorithme d'optimisation associé à un dispositif de mise en forme d'impulsion. La mesure rapide de la trace d'alignement permettrait de diminuer le temps de convergence des programmes d'optimisation utilisant notre dispositif par rapport à d'autres méthodes de mesure de l'alignement.

En utilisant un système d'imagerie avec une petite profondeur de champ par rapport au foyer de la pompe, il serait possible de caractériser finement les différents plans résolus selon l'axe $\vec{x}$ du profil spatial de l'impulsion pompe. La mesure de l'alignement moléculaire est alors complètement évaluée en tous points du profil spatial de l'impulsion. Cette technique donnerait accès à l'observation de l'interaction au centre du faisceau là où les éclairements sont les plus forts.

La fenêtre temporelle d'observation maximale de l'alignement est limitée par la largeur des optiques placés sur le trajet de la sonde. Il est possible de contourner cette contrainte matérielle en utilisant plusieurs impulsions sondes temporellement décalées les unes des autres [117]. En inclinant légèrement les axes de propagation des différentes sondes, les images générées par chacune d'entre elles seraient spatialement décalées. La plage temporelle d'observation est alors multipliée par le nombre d'impulsions sondes utilisées. L'utilisation de 4 impulsions sondes permettrait d'obtenir une plage temporelle d'observation de 72 ps. Dans ce cas, il serait possible d'observer simultanément plusieurs transitoires de molécules plus lourdes.

En utilisant deux impulsions sondes qui se propagent selon les axes perpendiculaires à l'axe de l'impulsion pompe, il est en principe possible de sonder les biréfringences existantes entre les trois axes de l'espace. Cette méthode permettrait de sonder l'alignement tridimensionnel de molécules plus complexes.

3.5 Technique de défocalisation croisée

La technique de défocalisation croisée a initialement été développée durant la thèse de Vincent Renard [93] et utilisée pour mesurer le degré d'alignement de la molécule de CO_2 [73]. Dans le cadre de la présente thèse, la technique est appliquée pour évaluer les probabilités d'ionisation d'atomes et de molécules en phase gazeuse calibrée par la mesure du degré d'alignement. Le modèle permettant d'extraire le degré d'alignement moléculaire par cette méthode est rappelé ci-dessous. Les résultats obtenus dans la molécule d'azote sont présentés et comparés avec la théorie. L'influence de l'ionisation est présentée dans le prochain chapitre.

3.5.1 Description de la méthode

Considérons une impulsion pompe de profil spatial Gaussien (figure 3.19 *(a)*). Il apparaît après le passage de l'impulsion une distribution graduelle du degré d'alignement suivant la direction transverse de l'espace. Le degré d'alignement étant linéaire avec l'éclairement (jusqu'à une certaine limite *cf.* paragraphe 2.3.3), lorsque le délai après interaction correspond à un pic d'alignement moléculaire (figure 3.19 *(b_1)*), les molécules sont plus alignées au centre de la zone d'interaction qu'à la périphérie. Selon l'axe de polarisation de l'impulsion pompe, l'indice de réfraction suit linéairement le degré d'alignement (équation 3.4). Le profil d'indice présenté en figure 3.19 *(c_1)* correspond ainsi au profil d'alignement et donc au profil spatial de l'impulsion pompe. Une telle distribution spatiale de l'indice de réfraction peut être vue comme une focale non-linéaire convergente (figure 3.19 *(d_1)*).

Un raisonnement similaire sur un délai de délocalisation planaire peut être effectué avec les figures 3.19 *(b_2)* et 3.19 *(c_2)*. Ce raisonnement aboutit à l'apparition d'une focale non-linéaire divergente (figure 3.19 *(d_2)*).

La mesure de ce gradient d'indice est réalisée à l'aide d'une impulsion sonde de faible éclairement, décalée temporellement, qui se propage dans le milieu. À grande distance, l'existence de la focale non-linéaire (convergente ou divergente) a pour conséquence d'élargir la taille du faisceau. La mesure des variations de taille du faisceau sonde permet de remonter au degré d'alignement. À ce point, deux techniques complémentaires de mesures des variations de taille de faisceaux sont envisageables. La première consiste à utiliser un diaphragme devant le détecteur [9]. Lorsque la taille du faisceau augmente, l'énergie lumineuse qui passe à l'intérieur

9. Cette méthode est couramment utilisée dans les techniques du type Z-Scan.

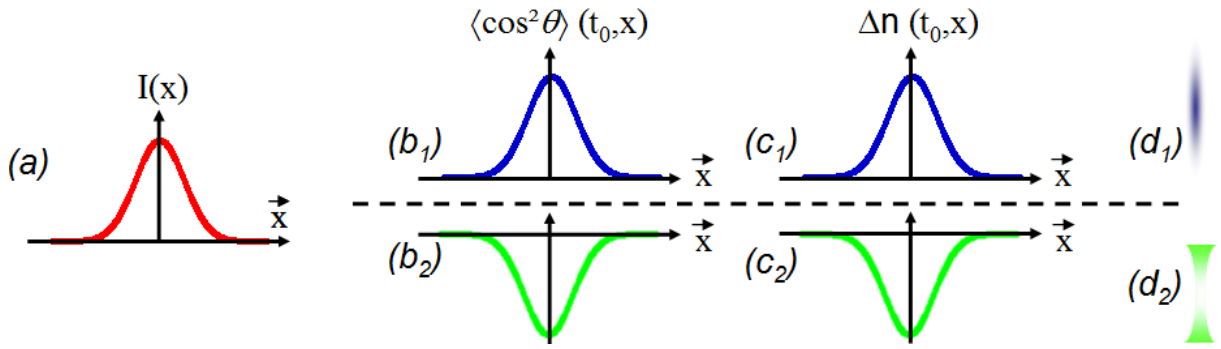

Fig. 3.19: *(a)* Profil spatial de l'impulsion pompe, *(b_1)* et *(b_2)* profils des degrés d'alignement pour des délais t où les molécules sont respectivement dans des états d'alignement et de délocalisation planaire, et *(c_1)* et *(c_2)* profils d'indices correspondant aux profils d'alignement *(b_1)* et *(b_2)* respectif. Ces gradients d'indices correspondent à des focales non-linéaires respectivement convergente *(d_1)* et divergente *(d_1)*.

du diaphragme diminue. Le champ recueilli sur le détecteur décroit avec l'augmentation de la taille du faisceau. L'autre solution consiste à utiliser un masque, à la place du diaphragme, pour éclipser la partie centrale du faisceau [10]. Lorsque le diamètre du faisceau augmente, une partie plus importante de l'énergie de l'impulsion sonde contourne les abords du masque. Plus l'amplitude du gradient augmente plus le signal recueilli est important.

Le schéma relatif à la technique de défocalisation croisée est présenté sur la figure 3.20. L'angle de croisement entre les deux faisceaux est a été fixé à environ 4° utilisant des lentilles $L_{1,2} = 30$ cm. La taille du masque est ajustée de sorte qu'une très faible partie de l'intensité de la sonde passe autour du coronographe en l'absence d'impulsion pompe (figure 3.20 *(b)*). Lorsque l'échantillon moléculaire est aligné ou est délocalisé, un gradient d'indice apparaît et entraîne l'élargissement du faisceau sonde. La partie de son énergie qui passe aux alentours du masque (figure 3.20 *(c)*) est recueillie sur un photomultiplicateur. Du fait de la géométrie du croisement, le signal n'est pas uniformément distribué autour du masque mais il apparaît sous forme de deux points localisés. Le gradient d'indice traversé par l'impulsion sonde est cylindrique. La défocalisation du faisceau s'effectue alors selon l'axe perpendiculaire au plan engendré par les axes de propagation des impulsions pompe et sonde. Ces deux points constituent le signal de défocalisation croisée.

10. Cette technique dite de "coronographie" a initialement été proposée par Bernard Lyot pour observer la couronne solaire sans être ébloui par la lumière du soleil.

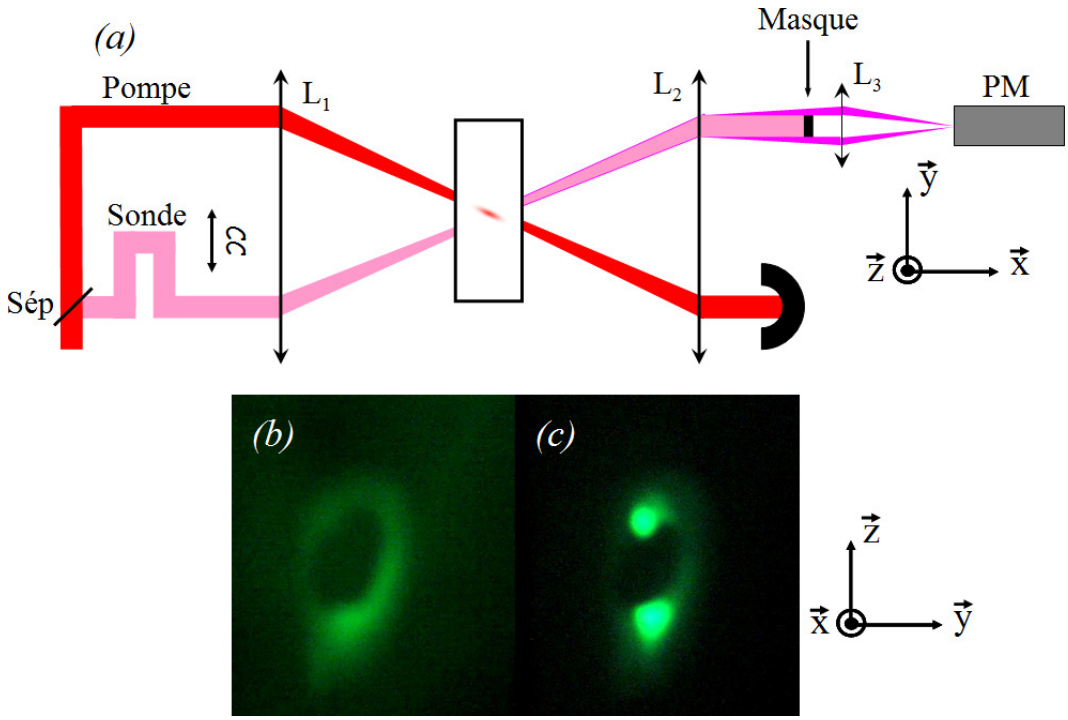

Fig. 3.20: Schéma *(a)* de la technique de défocalisation croisée. L_1 et L_2 sont des lentilles de focalisation et de collimation des faisceaux pompe et sonde, CC est le coin de cube (les miroirs ne sont pas montrés) et Sép une lame séparatrice. Les images *(b)* et *(c)* sont des photographies du profil de l'impulsion sonde prises juste après le masque dans les cas où l'échantillon est respectivement isotrope et aligné.

3.5.2 Modèle théorique

En raison de la symétrie de l'impulsion pompe autour de son axe de propagation, la démonstration du signal expérimental est réalisée en coordonnées cylindriques [11]. On suppose que l'impulsion pompe se propage selon l'axe $\vec{x}$. Le profil spatial est supposé radialement Gaussien

$$I(r) = I_{p_0} \frac{\omega_p}{\omega_{p_0}} e^{-\frac{2r^2}{\omega_p^2}}, \tag{3.36}$$

La variation d'indice le long de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe reproduit fidèlement son profil spatial (dans une certaine limite en éclairements)

$$\Delta n_{\|}(r,t) = \Delta n_{\|_0}(t) e^{-\frac{2r^2}{\omega_p^2}}, \tag{3.37}$$

$\Delta n_{\|_0}(t)$ est la variation d'indice au centre de la zone d'interaction. Pour obtenir une solution analytique simple, le gradient d'indice Gaussien est approximé par un profil quadratique (ce qui revient à effectuer un développement limité d'ordre 1)

$$\Delta n_{\|}(r,t) \approx \Delta n_{\|_0}(t) \Big(1 - \frac{2r^2}{\omega_p^2}\Big). \tag{3.38}$$

Seul le gradient d'indice contribue à produire un élargissement de la taille du faisceau sonde, le terme constant, ne produisant pas de variation spatiale, peut ainsi être négligé

$$\Delta n_{\|}(r,t) \approx -\frac{2\Delta n_{\|_0}(t) r^2}{\omega_p^2}. \tag{3.39}$$

Pour la suite de la démonstration, on considère que la polarisation de l'impulsion sonde est colinéaire à l'impulsion pompe. Utilisant les matrices de transfert [73, 93] dans l'approximation paraxiale, on peut montrer que le rayon du faisceau sonde au plan focal de la lentille collimatrice $\mathbf{L}_2$ $(\omega_{L_2}(t))$ s'écrit

$$\omega_{L_2}^2(t) \approx \omega_{L_2^0}^2 \left(1 + \kappa \left(\Delta n_{\|_0}(t)\right)^2\right) \tag{3.40}$$

avec $\omega_{L_2^0}$ le rayon du faisceau après la lentille dans le cas où le système ne présente pas de gradient d'indice ($\Delta n_{\|_0} = 0$) et κ un facteur multiplicatif constant. Pour un délai pompe sonde τ donné, le signal recueilli sur le détecteur correspond à l'intégration de l'énergie du champ de l'impulsion sonde entre le rayon du coronographe R_c et l'infini [73],

$$S_{\|}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{Rc}^{\infty} I_{snd}(t-\tau) \frac{e^{-2\frac{r^2}{\omega_{L_2}^2(t)}}}{\omega_{L_2}^2(t)} r dr dt. \tag{3.41}$$

11. La coordonnée radiale r est définie dans le repère du laboratoire par $r^2 = y^2 + z^2$.

En plaçant le coronographe au foyer image de la lentille L_2, on peut montrer que le signal se met sous la forme suivante :

$$S_{\|}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(t-\tau) \left(\Delta n_{\|_0}(t)\right)^2 dt, \tag{3.42}$$

Lorsque l'on balaie une plage de délais pompe sonde τ, on obtient le signal de défocalisation croisée résolue en temps.

$$S_{\|}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(\langle \cos^2\theta \rangle (r=0,t) - 1/3\right)^2. \tag{3.43}$$

Il est à noter que le signal expérimental est issu du profil d'alignement complet. Cet effet collectif fournit des informations précises sur l'alignement au centre de la zone d'interaction (en $r = 0$). La méthode se distingue des techniques de polarisations où le signal correspond à un alignement effectif.

La principale limite de ce modèle vis-à-vis de l'éclairement est la saturation de l'alignement. En effet, lorsque le degré d'alignement sature, l'approximation du gradient d'indice linéaire avec le profil spatial de l'impulsion n'est plus valide.

Les focales non-linéaires f_{NL} induites par l'alignement des molécules [93] sont de l'ordre de.

$$f_{\mathrm{NL}} \approx \frac{n_0 \omega_{p_0}}{4\Delta n_0 \sin\alpha}, \tag{3.44}$$

avec α l'angle de croisement. Ces focales peuvent être très courtes (de l'ordre du millimètre), cependant, pour éviter les problèmes liés à la focalisation d'une impulsion par ce genre de lentilles, l'impulsion sonde doit avoir un diamètre bien supérieur à sa limite de diffraction. La focalisation d'une impulsion de rayon de ceinture de 40 μm (soit 50λ à $\lambda = 800\ nm$) peut être focalisée par f_{NL} sans atteindre sa limite.

3.5.3 Résultats et discussion

La figure 3.21 montre le signal obtenu par la technique de défocalisation croisée pour un éclairement pompe relativement faible. Le très bon accord entre la simulation numérique et l'expérience indique que le signal est exclusivement produit par l'alignement moléculaire post-impulsionnel.

L'éclairement utilisé pour simuler la courbe théorique a été fixé à la valeur de l'éclairement crête théorique. Il est à noter un très bon rapport signal sur bruit, même pour de faibles éclairements. Cette technique présente l'avantage de produire un signal proportionnel au degré

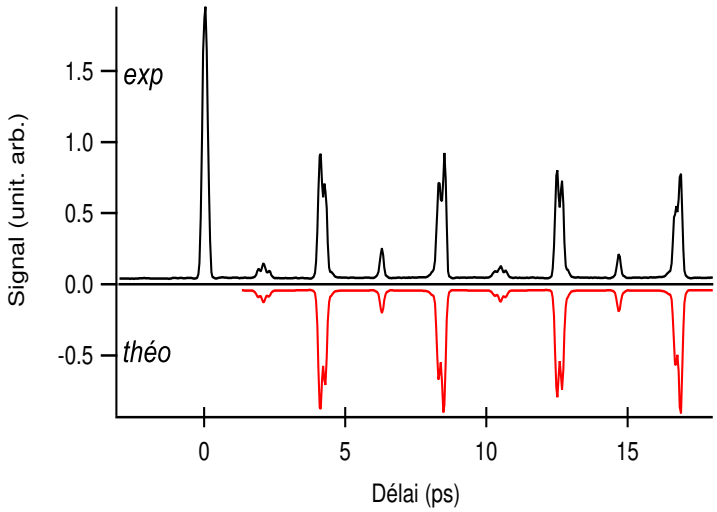

Fig. 3.21: Courbe obtenue par la technique de défocalisation croisée effectuée avec un éclairement crête de 18 TW.cm^{-2} et de durée de 100 fs dans la molécule d'azote à température ambiante. Les axes de polarisations de la pompe et de la sonde sont colinéaires. Son ajustement numérique est présenté en miroir.

d'alignement des molécules au centre de la zone d'interaction. Des trois techniques présentées dans cette thèse, on peut noter que la technique de défocalisation croisée est la seule à mesurer l'alignement selon un axe de l'espace et non à travers la mesure d'une différence de degré d'alignement entre deux axes. Cette propriété peut être très utile dans le cas de l'étude des molécules asymétriques en polarisation elliptique.

Contrairement aux techniques de polarisation, les contraintes mécaniques sur les optiques n'ont que très peu d'influences sur le signal expérimental. Cette propriété facilite énormément l'optimisation du dispositif. Les problèmes d'hétérodynage et de minimisation de la quantité de biréfringence P (équation 3.15) ne sont donc pas à considérer. Cette technique permet de mesurer le degré d'alignement en champ faible, cependant, lorsque l'éclairement devient suffisamment important, il apparaît une contribution supplémentaire au signal. En effet, la présence d'électrons produits par l'ionisation du gaz lors du passage de l'impulsion pompe, induit un gradient d'indice additionnel. La coexistence de ces deux contributions dans le signal expérimental permet de calibrer la quantité de molécules ionisées à partir de la mesure du degré d'alignement. Cette mesure est présentée dans la prochaine partie du manuscrit.

3.6 Conclusion

Trois techniques tout-optiques de production et mesures non-intrusives du degré d'alignement moléculaire post-impulsion ont étés présentées dans ce chapitre. Ces méthodes sont des techniques dites "pompe-sonde". L'alignement est produit par une impulsion pompe d'éclairement élevé, et il est mesuré par une impulsion sonde d'éclairement suffisamment faible pour ne pas modifier le paquet d'ondes rotationnelles. Deux de ces techniques reposent sur la mesure de la biréfringence induite par un échantillon de molécules alignées. L'autre utilise directement la variation d'indice selon un axe donné. Le temps d'acquisition expérimental d'une trace d'alignement varie selon la géométrie de l'expérience. En géométrie quasi-copropagative, où les deux impulsions sont focalisées par la même lentille, environ 2 min de temps expérimental sont nécessaires par énergie pompe considérée [12]. En revanche la technique dite de "polarisation 2D" mesure l'alignement moléculaire, de manière perpendiculaire, peut être utilisée en monocoup et ne nécessite, dans les conditions standard de mesure[12], que 100 ms de temps d'acquisition pour enregistrer toute une gamme d'éclairements.

Chaque méthode de mesure de l'alignement décrite ci-dessus est utilisée dans un but précis et distinct. Une mesure complète et rapide du degré d'alignement est fournie par la technique de polarisation 2D. Une mesure homodyne ou hétérodyne pure de l'alignement est facilement réalisable par la technique de polarisation 1D et la technique de défocalisation croisée permet de mesurer le degré d'alignement selon un axe particulier (et non une différence d'indice entre des axes). Dans le cadre de cette thèse, ces expériences ont été utilisées dans des fins applicatives.

Appuyée par l'observation qualitative du phénomène par les deux autres techniques, la technique de polarisation 1D offre la possibilité de mesurer quantitativement les différents ordres de l'indice Kerr des gaz. La technique de polarisation 2D permet d'effectuer un diagnostic optique ultra-rapide de la concentration des gaz. Enfin, la technique de défocalisation croisée offre la possibilité d'évaluer les probabilités d'ionisation atomique et moléculaire calibrés par la mesure de l'alignement non-adiabatique.

12. Pour une fenêtre temporelle de 18 ps échantillonnée avec un pas de 20 fs et moyenné sur 100 impulsions lasers cadencées à 1 KHz.

4. LES APPLICATIONS DE L'ALIGNEMENT MOLÉCULAIRE POST-IMPLUSION

L'objet de ce chapitre est de présenter de nouvelles applications utilisant l'alignement moléculaire post-impulsion. Les techniques utilisées à cet effet, ainsi que la modélisation du signal produit par l'alignement, ont été présentées dans le précédent chapitre. L'alignement moléculaire est utilisé ici comme un outil de calibration.

Dans une première partie, l'alignement moléculaire est utilisé pour obtenir un diagnostic optique des conditions expérimentales. La technique de polarisation 2D est appliquée à la mesure rapide de concentration relative d'espèces moléculaires en phase gazeuse. Basé sur le signal de la technique de défocalisation croisée, l'alignement moléculaire est utilisé pour évaluer les probabilités d'ionisation d'atomes et de molécules. La mesure des différents ordres du développement de l'effet Kerr électronique est réalisée en exploitant le signal complet de la technique de polarisation 1D. Les effets électroniques instantanés et l'ionisation constituent les phénomènes clés intervenant dans le processus de filamentation. L'impact des valeurs mesurées sur ce processus est alors présenté.

4.1 Diagnostic optique

Certaines propriétés macroscopiques et microscopiques du milieu peuvent être évaluées à partir de l'étude de son interaction avec la lumière. Différents travaux ont notamment utilisé la mesure de la biréfringence induite par les paquets d'ondes rotationnels pour diagnostiquer la température et la concentration [90, 120, 121] d'un échantillon de molécules en phase gazeuse. Le signal pompe-sonde dépendant des paramètres moléculaires et expérimentaux, il est possible d'évaluer ces paramètres à partir de l'observation du signal.

Dans ce paragraphe deux méthodes de diagnostic optique sont présentées. La première utilise la technique de polarisation 1D pour diagnostiquer simultanément la température de l'échantillon moléculaire et l'éclairement de l'impulsion. La seconde emploie la technique de

polarisation 2D pour mesurer les concentrations relatives d'un mélange gazeux en un temps expérimental réduit. Cette dernière peut être réalisée à partir d'une unique impulsion.

4.1.1 Mesure simultanée de la température et de l'éclairement

Le but initial de ce projet était d'étudier la génération de hautes harmoniques dans un échantillon de molécules orientées. La molécule de sulfure de carbonyle (OCS) a été sélectionnée pour réaliser cette application. Sous certaines conditions d'éclairement, les molécules polaires, comme cette dernière, peuvent s'orienter après le passage d'une impulsion [78, 122–126]. Avant d'étudier l'orientation de la molécule d'OCS, il est tout d'abord essentiel de mesurer son alignement. L'anisotropie de polarisabilité d'OCS étant la plus élevée des molécules considérées dans cette thèse (*cf.* tableau 2.1), le degré d'alignement de cette molécule est relativement le plus élevé dans des conditions d'éclairements comparables (*cf.* figure 2.3). En raison d'une succession de problèmes techniques, seule la première partie du projet a pu être réalisée, soit : la mesure du degré d'alignement (par la technique de polarisation 1D) et l'évaluation de l'éclairement de saturation de l'ionisation (à travers l'analyse du spectre des harmoniques d'ordres élevées).

La mesure du degré d'alignement a été réalisée avec un dispositif de polarisation 1D adapté au matériel de production et de mesure des hautes harmoniques existant au laboratoire IESL FORTH d'Héraklion (Grèce). Le schéma du dispositif est présenté sur la figure 4.1. Cette expérience a été réalisée en collaboration avec l'équipe "Coherent, strong field and attosecond physics" du professeur Dimitris Charalambidis. Ce dispositif tient compte des contraintes matérielles locales. Les impulsions pompe et sonde se réfléchissent sur des miroirs communs avant de traverser la lentille de focalisation. La réflection sur les miroirs traités multicouches induit une dépolarisation lorsque le faisceau n'est pas purement polarisé de manière parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. L'axe de polarisation de l'impulsion sonde a été choisi verticalement. L'emplacement des polariseurs de l'impulsion sonde n'est pas idéal car il existe un bon nombre d'éléments optiques responsables de biréfringences statiques additionnelles qui ne permettent pas l'obtention d'une extinction nette du faisceau entre les polariseurs croisés. Par conséquent, seules des détections partiellement hétérodynées sont réalisables.

Une illustration de la mesure hétérodynée partiellement de la molécule d'OCS sur une période rotationnelle et demi est présentée sur la figure 4.2. L'acquisition du signal n'a été réalisée qu'aux alentours des transitoires d'alignements pour limiter les problèmes liés à la

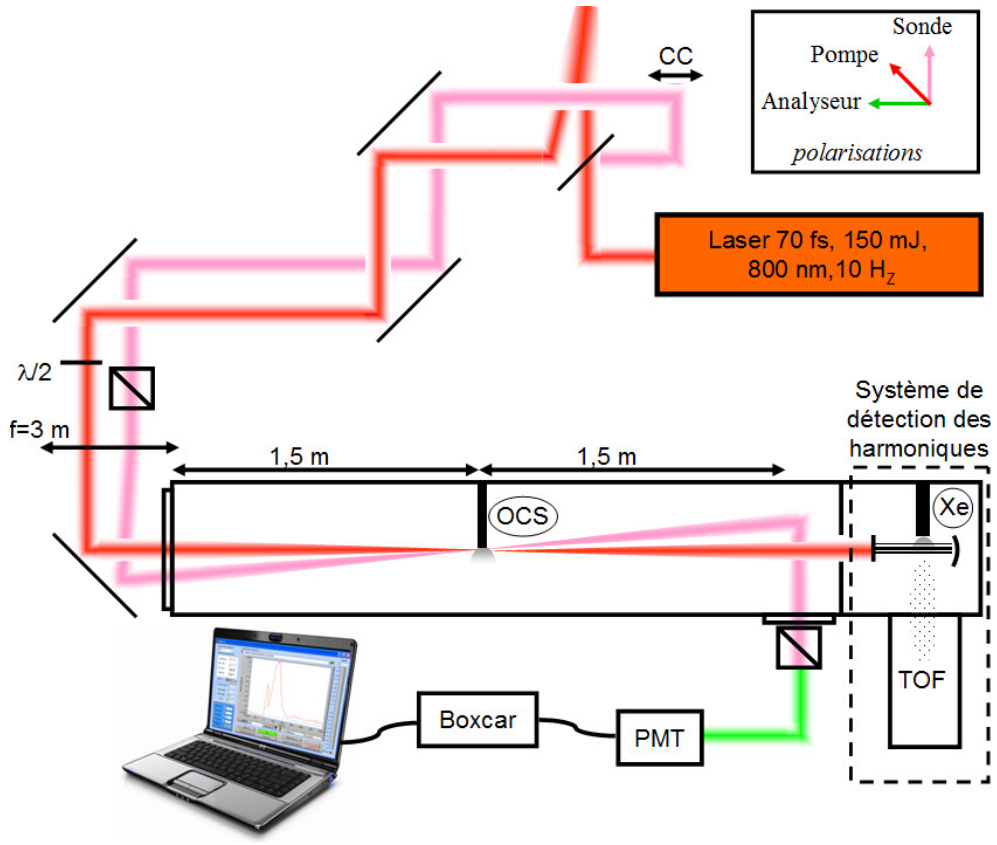

Fig. 4.1: Dispositif expérimental de mesure de l'alignement non-adiabatique par la technique de polarisation 1D adaptée au matériel de génération et détection de hautes harmoniques de l'IESL FORTH.

stabilité du dispositif expérimental.

L'étude de l'alignement d'OCS est réalisée à partir de la forme de ses transitoires d'alignement considérés indépendamment. Le transitoire à mi-période (autour de 41 ps) a été mesuré pour deux énergies d'impulsion dont le rapport est connu (voir figure 4.3). Ce transitoire d'alignement peut être justifié par l'équation 3.15. Sans faire appel à une procédure d'ajustement numérique complète, il est possible d'estimer de manière simple, rapide et précise le couple température-éclairement qui justifie la forme du signal sur la figure 4.3.

En fonction de la forme du transitoire une série de couples température-éclairement présente le même écart temporel δ (*cf.* figure 4.3) entre le pic d'alignement et le pic de délocalisation planaire. La durée de l'impulsion sonde est suffisamment courte devant les variations temporelles du transitoire d'alignement pour que le délai entre les extrêmas du transitoire d'alignement ne soit pas affecté. Le profil temporel de l'impulsion sonde peut être modélisé par une fonction de Dirac dans l'équation 3.15. Pour des durées d'impulsions de l'ordre de la centaine de fem-

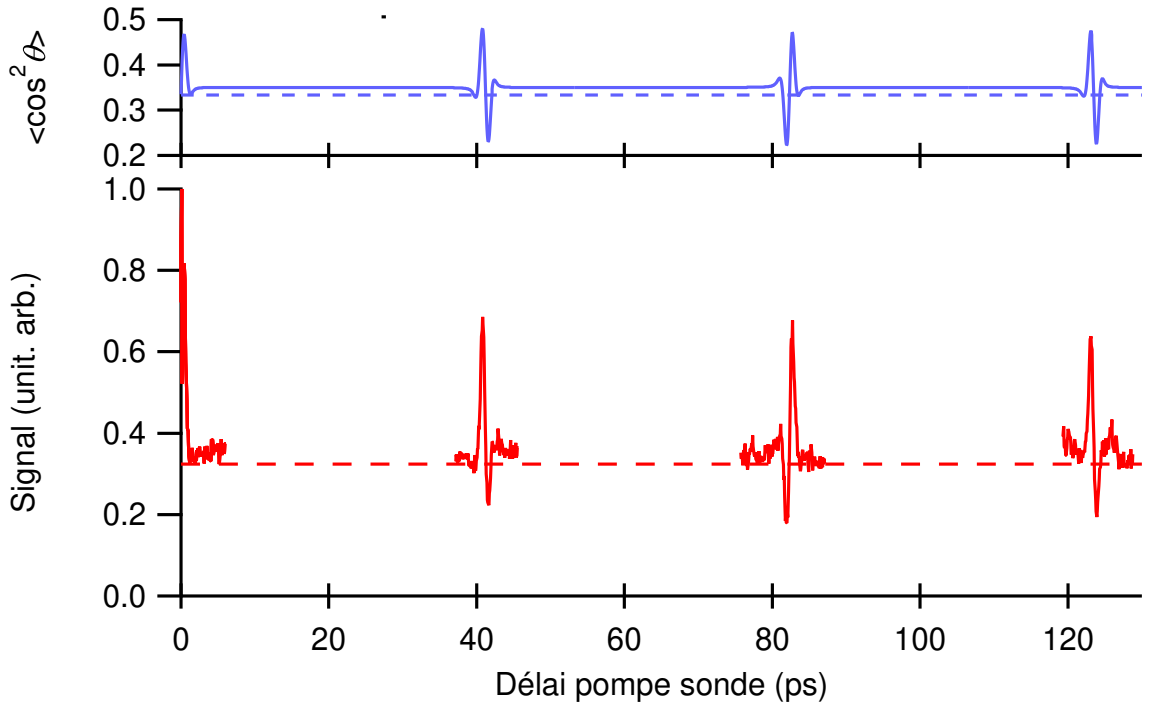

Fig. 4.2: Signal produit par la technique de polarisation 1D en détection hétérodyne partielle de la molécule d'OCS en jet moléculaire après interaction avec une impulsion de 70 fs et d'éclairement crête estimé à 20 TW.cm^{-2}. Le degré d'alignement correspondant est indiqué sur le graphique du dessus.

tosecondes, l'alignement intrapulse peut être considéré comme négligeable dans le cas d'OCS (*cf.* paragraphe 2.3.2), le signal produit par l'effet Kerr électronique correspond ainsi à une autocorrélation qui permet d'estimer la durée d'impulsion (ici $\approx$ 70 fs). Le délai δ dépend de la température et de l'éclairement comme l'illustre la figure 4.4. On peut noter une forte corrélation entre ces deux paramètres. Les délais δ des graphiques *(a)* et *(b)* de la figure 4.3 valent respectivement 810 fs et 775 fs. Ces délais sont reportés sur la figure 4.4. En première observation, on peut remarquer que ces lignes justifient une température de jet inférieure à 140 K. Ces deux mesures étant réalisées dans un temps expérimental réduit, on peut estimer que la température de l'échantillon est la même d'une mesure à l'autre. En fonction de l'éclairement on peut noter que ces dernières lignes se rapprochent. Connaissant les délais δ, il n'existe qu'une seule position sur ce graphique pour laquelle on trouve le rapport d'éclairement mesuré pour une température constante (ici 100 K). L'ajustement numérique traditionnel complet (courbes présentées en tirets sur la figure 4.3) a été réalisé en utilisant la température et l'éclairement

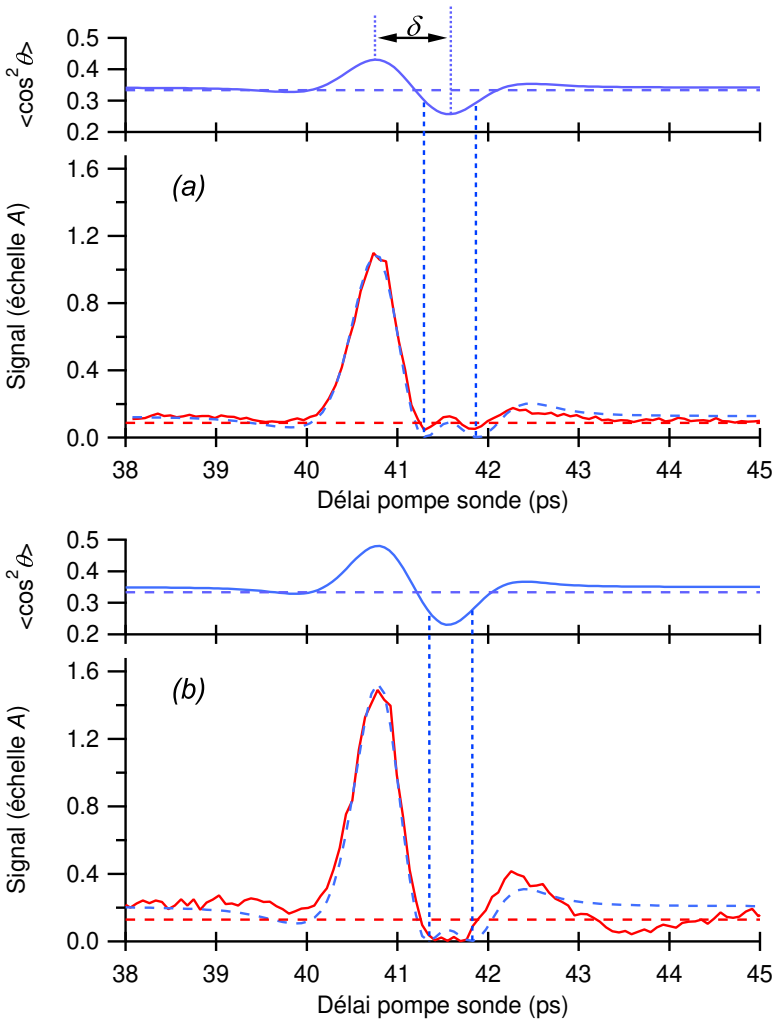

Fig. 4.3: Évolution de la forme du transitoire d'OCS en jet moléculaire centré autour de sa demie-période rotationnelle pour des éclairement effectifs estimés numériquement à *(a)* 14 TW.cm^{-2} et *(b)* 21 TW.cm^{-2}. L'échelle A est en unité arbitraire qui est cependant la même pour les acquisitions *(a)* et *(b)*.

comme paramètres libres. Ces derniers se sont ajustés à une température d'environ 100 K avec une précision de quelques Kelvins (les rectangles sur la figure représentent l'écart type). Les éclairements ont été ajustés aux valeurs respectives de 14 et 21 TW.cm^{-2}. Ce résultat numérique est en très bon accord avec la méthode d'estimation rapide. Cette température est compatible avec les simulations théoriques de refroidissement de gaz en jet moléculaire et les éclairements compatibles avec les estimations de la relation de l'annexe C.2.

Les conditions de mesures étant les mêmes d'une acquisition à l'autre, l'amplitude relative

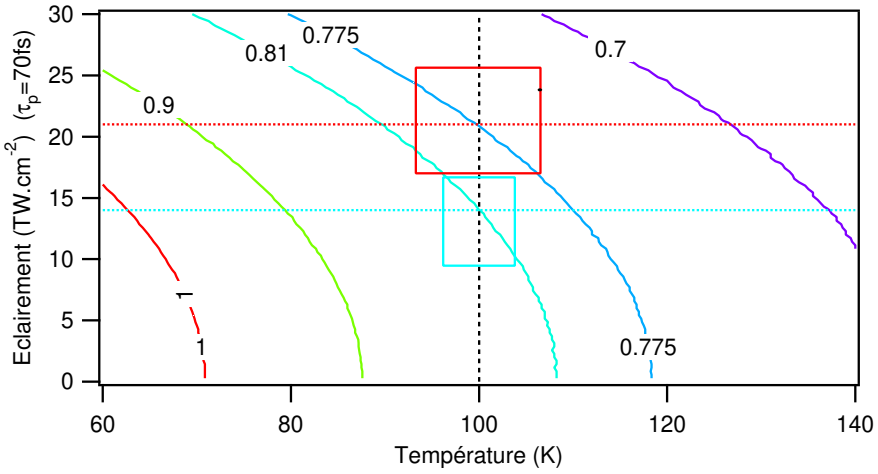

Fig. 4.4: Simulation numérique de la durée δ entre le pic d'alignement et de délocalisation (en ps) du premier transitoire d'OCS en fonction de la température et de l'éclairement. Les rectangles correspondent à l'écart type des paramètres ajustés.

du signal entre les graphiques de la figure 4.3 devrait avoir un rapport [1] inclus entre $(21/14)^3 = 3,3$ et $(21/14)^2 = 2,3$. Cependant, l'amplitude du signal n'augmente pas significativement au passage de 14 à 21 TW.cm^{-2}. Ceci peut être, en partie, interprété par une diminution de la quantité de molécule à cause de l'ionisation.

L'éclairement de saturation de l'ionisation de la molécule d'OCS a été estimé à travers l'étude du spectre des hautes harmoniques produites par l'impulsion pompe seule dans le jet de gaz. Le dispositif de mesure des hautes harmoniques est inclus dans le schéma de la figure 4.1. Les harmoniques d'ordres de 9 à 15 sont isolées à l'aide d'un filtre en aluminium d'épaisseur de 100 ± 20 nm. La longueur d'onde fondamentale du laser est filtrée par la même occasion. Un miroir sphérique de tungstène de distance focale de 5 cm focalise les harmoniques dans un autre jet de Xénon. Les propriétés des photoélectrons émis lors de cette seconde interaction sont mesurées à l'aide d'un spectromètre à temps de vol. L'éclairement de saturation de l'ionisation est atteint lorsque l'intensité du signal total produit par les hautes harmoniques est maximum. Le spectre mesuré est corrigé en tenant compte de la transmitance du filtre et de la réflectivité du miroir. La position du *Cut-Off*[2] est mesurée aux alentours de la 11ème harmonique. L'énergie

1. En détection homodyne pure, l'amplitude signal dépend linéairement du produit de l'éclairement pompe au carré par l'éclairement sonde (*cf.* équation 3.13), en détection hétérodyne pure, il dépend du produit entre l'éclairement pompe avec l'éclairement sonde (*cf.* équation 3.18). En hétérodyne partielle, l'amplitude du signal est inclus entre ces deux bornes dépendant de la valeur de P.

2. La plus haute harmonique générée.

du cut-off est définie théoriquement par l'expression suivante [13] :

$$E_{11} = IP + 3,17U_p, \tag{4.1}$$

avec E_{11} l'énergie associée à la 11ème harmonique, IP le potentiel d'ionisation (défini par la suite) et U_p l'énergie pondéromotive [3]. L'énergie pondéromotive dépendant de l'éclairement, il est possible de définir ce dernier à partir de la position du cut-off. La valeur de l'éclairement de saturation de l'ionisation d'OCS est alors mesurée aux alentours de 30 TW.cm^{-2}.

La détermination de la température et de l'éclairement de manière simultanée a été réalisée à travers l'étude de la réponse rotationnelle non-adiabatique de la molécule d'OCS en jet moléculaire pulsé. La température et l'éclairement ont pu être estimés précisément d'une manière rapide, ce qui a été confirmé par l'ajustement numérique complet. Les mesures ont été réalisées à des éclairements proches de l'éclairement de saturation d'ionisation définie par l'observation des hautes harmoniques générées.

Les éclairements utilisés pour aligner la molécule d'OCS étaient proches de l'éclairement de saturation de l'ionisation. Cette observation justifie que l'amplitude du signal expérimental recueilli n'évolue pas comme attendu lors de l'augmentation de l'énergie laser.

4.1.2 Mesure de concentration monocoup

Après l'interaction avec une impulsion laser ultracourte, les molécules produisent des transitoires d'alignement à des délais qui leurs sont propres. Lorsque l'on considère un mélange de gaz moléculaire, la variation d'indice produite par ce mélange dépend de l'alignement de chacun des composants, pondérés par leur concentration et leur anisotropie de polarisabilité. Connaissant les anisotropies de polarisabilités [4], les expériences reposant sur la mesure des variations d'indices permettent de mesurer la concentration relative d'un mélange de gaz moléculaire.

Certains travaux ont déjà été réalisés en ce sens. Les mesures expérimentales utilisent une ligne à retard pour résoudre temporellement la dynamique rotationnelle des molécules, le temps

3. Correspond à l'énergie cinétique acquise par l'électron libre lors de son interaction avec le champ laser ($U_p \propto I \times \lambda^2$) [127].

4. Le rapport d'anisotropie de polarisabilité a été re-mesuré, dans le cadre de cette thèse, en utilisant la technique proposée dans la référence [90]. Une étude réalisée dans des conditions optimales avec son analyse prenant en compte plus précisément les effets de volumes d'interaction a déterminé le rapport d'anisotropie à $R = \Delta\alpha(O_2)/\Delta\alpha(N_2) = 1,575 \pm 0,015$ (*cf.* tableau 2.1).

d'acquisition est alors de l'ordre de plusieurs minutes [5] [90]. La technique de polarisation 2D offre la possibilité de mesurer rapidement l'alignement des molécules. Par conséquent, les concentrations relatives d'un mélange gazeux peuvent être déterminées à travers une mesure tout-optique, non-intrusive et rapide. La faisabilité de cette méthode est réalisée dans l'air.

De manière à mesurer un maximum de transitoires d'alignement dans l'air, la technique de polarisation 2D a été utilisée dans la configuration qui permet d'observer une large plage temporelle (*cf.* conditions du paragraphe 3.4.5). Les images obtenues sont présentées sur la figure 4.5 *(a)*. La ligne horizontale centrale de l'image *(a)* est présentée sur le graphique *(b)*. Superposé à la mesure, le profil spatial de l'impulsion sonde est indiqué par des tirets.

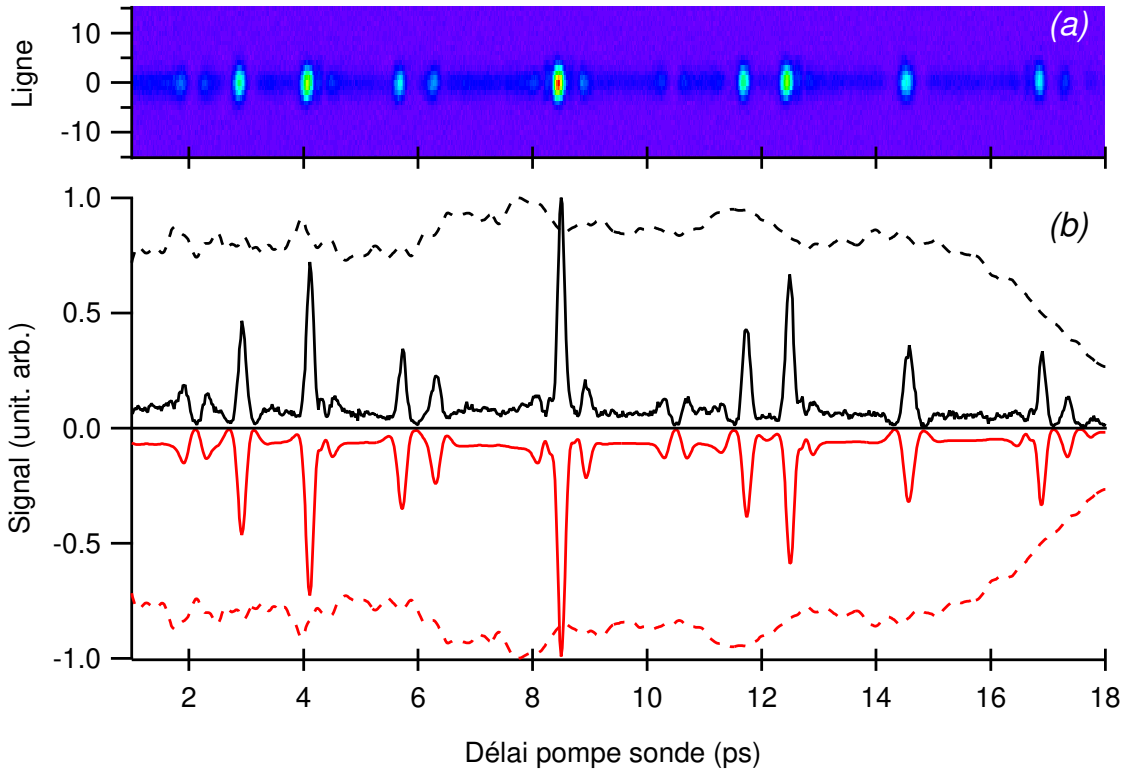

Fig. 4.5: Mesure de l'alignement de l'air à température ambiante par la technique de polarisation 2D pour un éclairement crête de 64 TW.cm^{-2} et une durée de 100 fs. *(a)* image observée intégrée sur 100 tirs lasers, et *(b)* ligne centrale avec en miroir son ajustement numérique correspondant. Les tirets représentent le profil spatial mesuré de l'impulsion sonde.

La biréfringence $\Delta n_{bir}(t)$ produite par l'alignement moléculaire d'un mélange binaire de gaz

5. Le temps nécessaire pour la mesure de la biréfringence résolue en temps sur une plage de quelques dizaines de picosecondes.

s'écrit sous la forme :

$$\Delta n_{bir}(t) \approx \frac{3\rho}{4\bar{n}_0\epsilon_0}\left[C_A\Delta\alpha_A\left(\langle\cos^2\theta\rangle_A(t)-1/3\right)+C_B\Delta\alpha_B\left(\langle\cos^2\theta\rangle_B(t)-1/3\right)\right], \tag{4.2}$$

avec $(C_A,\ C_B)$, $(\Delta\alpha_A,\ \Delta\alpha_B)$ et $(\langle\cos^2\theta\rangle_A(t),\ \langle\cos^2\theta\rangle_B(t))$ respectivement les concentrations relatives, les anisotropies de polarisabilité et les degrés d'alignements des deux gaz A et B considérés. La quantité $\bar{n}_0$ représente l'indice de réfraction linéaire du mélange.

La simulation du signal total est réalisée en injectant l'expression 4.2 dans l'équation 3.27. Les transitoires d'alignements du mélange proviennent des transitoires produits par les molécules d'oxygène et d'azote considérées séparément. La ligne de base du mélange est produite par la somme des alignements permanents des différentes molécules situées dans le volume d'interaction. Il est à noter que les transitoires d'alignement des molécules prises séparément sont hétérodynés par l'alignement permanent du mélange. L'ajustement de l'amplitude relative des transitoires d'alignement produit par chacun des gaz du mélange permet d'évaluer la concentration relative.

La gamme des concentrations relatives mesurables par cette technique dépend des paramètres moléculaires ($\Delta\alpha$ et B) et des proportions des espèces considérés C. Les niveaux de signaux produit par les molécules doivent être comparables pour éviter que le signal d'une soit dilué dans le bruit produit par le signal de l'autre. Le rapport des contributions R_C doit être assez proche de 1. Dans le cas des molécules linéaires, le rapport d'amplitude de l'alignement transitoire peut être apporximé par

$$R_C \approx \frac{C_A\Delta\alpha_A^2\sqrt{B_A}}{C_B\Delta\alpha_B^2\sqrt{B_B}}. \tag{4.3}$$

L'anisotropie de polarisabilité doit être considérée au carré car elle est explicitement présente dans la contribution au signal de l'équation 4.2 mais aussi implicitement inclue dans $\langle\cos^2\theta\rangle(t)$ (*cf.* équation 2.10). On peut montrer que l'amplitude des transitoires d'alignement dépend approximativement de la racine de la constante rotationnelle. Dans le cas de l'air, le coefficient R_C vaut approximativement $1,78$. l'amplitude des transitoires d'alignement de l'oxygène est alors inférieure à celle des transitoires de l'azote aux demie périodes rotationnel cependant, elle est supérieur à ceux de l'azote aux quarts de périodes rotationnels. Les mesures de concentration de l'air ont donc un bon potentiel de précision.

À partir d'une même image, chacune des lignes horizontales étudiées produit une mesure de concentration du mélange moléculaire réalisée pour un éclairement différent. Les mesures

de concentration de chaque ligne de l'image de la figure 4.5 sont présentées sur la figure 4.6. Les lignes les plus proches de l'axe de l'impulsion pompe ont un signal plus important car elles reflètent les zones où les molécules sont les plus alignées. La précision de chaque mesure

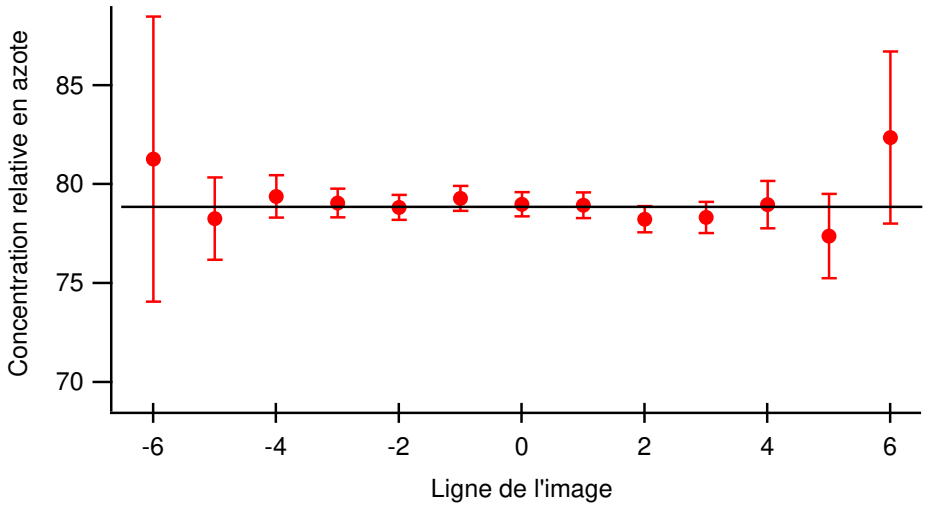

Fig. 4.6: Mesure de concentration ligne-à-ligne de l'image présentée sur la figure 4.5*(a)* avec son incertitude associé.

suit inversement le rapport signal sur bruit de l'expérience. Les mesures réalisées sur les lignes centrales ont un écart type plus faible que celles des lignes périphériques. La mesure de concentration de l'image totale est issue de la moyenne des concentrations de chaque ligne pondérée par l'inverse de l'écart type. Cette méthode permet de diminuer l'incertitude de mesure par rapport à une seule mesure effectuée par la technique de polarisation 1D. Plus le nombre de lignes analysable par l'image est important, plus la mesure est précise. La précision de la méthode est évaluée à partir d'un échantillon statistique d'images enregistrées. La mesure de la concentration relative de l'air par la technique de polarisation 2D est présentée et comparée avec la théorie dans le tableau 4.1. Dans notre cas, le rapport signal sur bruit est suffisant pour estimer

Concentration	Théorique absolue	Théorique relative	Image polarisation 2D (relatif)
N_2	78,08%	78,85%	79,0 ± 1,2%
O_2	20,95%	21,15%	21,0 ± 1,2%

Tab. 4.1: Concentration en azote et en oxygène de l'air de manière absolue et relative [128] comparée avec les résultats obtenus par la technique de polarisation 2D.

la concentration au pourcent près. La précision peut être améliorée en utilisant une impulsion

sonde légèrement plus intense pour obtenir un signal plus contrasté.

La technique de polarisation 2D est une méthode rapide de mesure de concentration moléculaire d'un mélange gazeux. Cette méthode peut par exemple être utilisée pour contrôler la cinétique de réactions chimiques en temps réel.

4.2 Évaluation des probabilités d'ionisation

Les probabilités d'ionisation par champ laser intense, non-résonnant et ultracourt sont des quantités traditionnellement difficiles à obtenir expérimentalement. Les méthodes jusqu'alors proposées utilisent des techniques de temps de vol [7, 129]. La mesure absolue des probabilités d'ionisation nécessite une calibration fine du dispositif complet. Dans cette partie, une nouvelle méthode de mesure de probabilité d'ionisation en absolue basée sur l'étude du signal de défocalisation croisée en champ intense est présentée. Cette méthode, étalonnée *via* la mesure de l'alignement moléculaire, présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

4.2.1 L'ionisation en optique non-linéaire

Il existe différents régimes d'ionisation non-résonnante par champ laser intense [127]. Le paramètre d'adiabaticité de Keldysh γ_k [130] permet de prédire le régime d'ionisation prédominant à un éclairement donné

$$\gamma_k = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}}. \tag{4.4}$$

Dans ce calcul, le seul paramètre dépendant de l'atome ou de la molécule est le potentiel d'ionisation IP. Les potentiels d'ionisation des différentes espèces atomiques et moléculaires considérées dans cette thèse sont répertoriées dans le tableau 4.2. Le paramètre de Keldysh est

Espèce	CO_2	N_2	Ar	O_2	Xe	OCS
IP (eV)	13,77	15,58	15,76	12,07	12,13	11,18

Tab. 4.2: Potentiel d'ionisation [7, 107] des éléments considérés dans cette thèse.

tracé en fonction de l'éclairement sur la figure 4.7 pour les espèces moléculaires considérées ici. En fonction de la valeur de γ_k plusieurs régimes d'ionisation différents sont à considérer

(a) L'ionisation multiphotonique

Lorsque $\gamma_k \gg 1$, l'ionisation "multiphotonique" est à considérer. Les atomes ou molécules

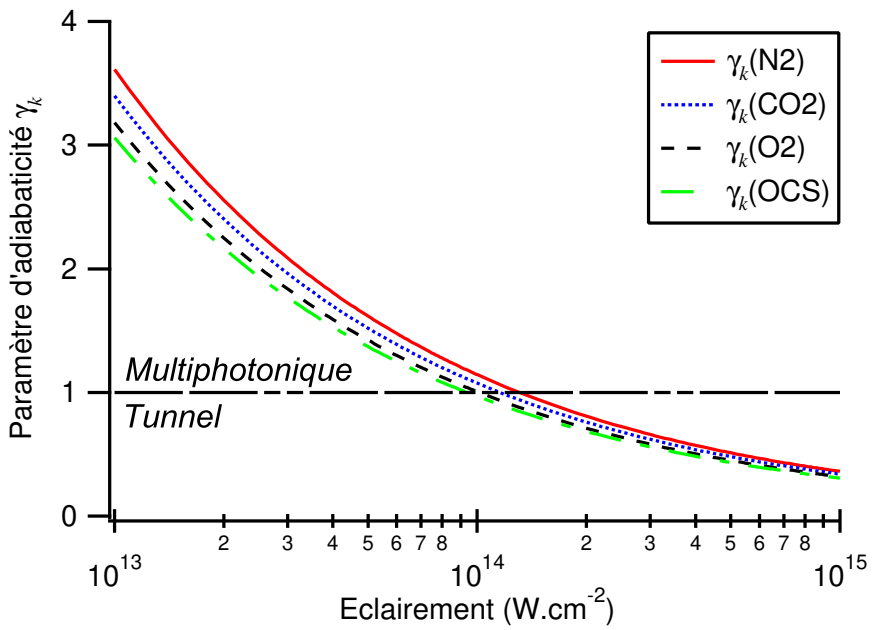

Fig. 4.7: Paramètre d'adiabaticité de Keldysh γ_k [130] en fonction de l'éclairement pour les molécules considérées dans notre étude.

s'ionisent lorsque l'énergie des n photons absorbés est supérieur au potentiel d'ionisation IP. La non-linéarité de la probabilité d'ionisation P_{ion} associée à ce régime d'ionisation est défini par le nombre de photons n requis pour l'éjection d'un électron [131, 132],

$$P_{ion} \propto \sigma^{(n)} I^n, \tag{4.5}$$

avec $\sigma^{(n)}$ la section efficace d'ionisation généralisée à n photons. À la longueur d'onde de travail (800 nm) l'énergie des photons est d'environ 1,5 eV, la non-linéarité de la probabilité d'ionisation de l'azote est

$$n \in \mathbb{N} \geqslant 15,58/1,5 \Rightarrow n = 11. \tag{4.6}$$

11 photons sont nécessaires pour ioniser les molécules d'azotes par ce mécanisme.

(b) L'ionisation par effet tunnel

Quand $\gamma_k \ll 1$, le champ électrique de l'impulsion laser devient comparable au champ interne de l'atome ou de la molécule. À l'intérieur d'un cycle optique le potentiel électrique de la molécule est modifié par le potentiel du champ laser. La diminution de la barrière de potentiel permet à la molécule de s'ioniser par effet tunnel. La non-linéarité de la probabilité d'ionisation dépend du système considéré. Le principe de l'ionisation tunnel est schématiquement présenté sur la figure 4.8.

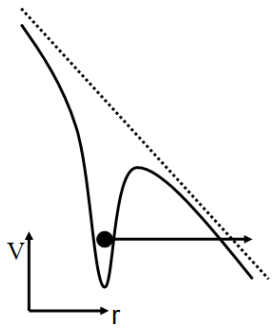

Fig. 4.8: L'ionisation par effet tunnel. Le potentiel de l'atome ou de la molécule additionné au champ du laser permet à un électron de s'échapper par effet tunnel [86, 133].

Il existe différents modèles théoriques visant à prédire les probabilités d'ionisation. Tous ces modèles découlent de celui de Perelomov, Terent'ev et Popov (PPT) [9] qui a initialement développé pour l'atome d'hydrogène. Ce modèle a alors été étendu aux autres gaz atomiques et aux molécules comme ceux des références [10, 12, 134] par exemple.

(c) Le régime intermédiaire

Lorsque $\gamma_k \approx 1$, le régime d'ionisation est intermédiaire. C'est à ces éclairements qu'apparaissent les photoélectrons ATI ("Above Theshold Ionisation"). La non-linéaritée d'ionisation n'est plus définie par l'expression 4.6, cependant ce régime est parfois appelé multiphotonique car la probabilité d'ionisation est modélisée par une expression du type de la formule 4.5 où les coefficients de non-linéarité $\kappa < n$ et les sections efficaces $\sigma^{(\kappa)} \neq \sigma^{(n)}$ sont différents [135].

La plupart des modèles théoriques d'ionisation fournissent le taux d'ionisation ω_i et non la probabilité d'ionisation P_{ion}. Ces deux quantités sont liées par l'intégration des taux d'ionisation sur le profil temporel de l'impulsion pompe [8] comme suit

$$P_{ion}(I_{p_0}) = 1 - e^{-\int_{\infty}^{\infty} \omega_i(I_p(t))dt}. \tag{4.7}$$

4.2.2 Le signal de défocalisation croisée en champ intense

Dans le chapitre précédent, le signal de la technique de défocalisation croisée obtenu après le passage de l'impulsion pompe de faible éclairement a été pleinement justifié par l'alignement moléculaire. L'interprétation apportée ne justifie que les résultats obtenus pour des éclairements modérés. En effet, pour des éclairements plus conséquents, le milieu moléculaire commence à s'ioniser significativement. L'ionisation produit une variation d'indice, qui est elle aussi assimi-

lable à une focale non-linéaire. L'ionisation apporte donc une contribution supplémentaire au signal de défocalisation croisée. L'objectif de ce paragraphe est de montrer qu'il est possible d'évaluer les probabilités d'ionisation moléculaires de manière calibrées par l'alignement post-impulsionnel. La prise en compte de l'ionisation dans le modèle théorique est présentée, puis la méthode d'extraction des probabilités d'ionisation est alors détaillée.

Lorsque l'impulsion laser est suffisamment élevée pour ioniser significativement le gaz, le plasma produit modifie l'indice de réfraction de l'échantillon. La variation d'indice isotrope Δn_{pl} engendrée par le plasma est évaluée[6] par [135, 136]

$$\Delta n_{pl} = -\frac{1}{2}\frac{n_e}{n_{cr}} < 0, \tag{4.8}$$

où $n_{cr} = 1,75.10^{21}$ cm^{-3} (à 800 nm) est la densité critique et n_e est la densité d'électrons produite lors de l'interaction. Cette dernière est reliée à la probabilité d'ionisation P_{ion} par :

$$n_e = P_{ion} \times \rho, \tag{4.9}$$

avec ρ la densité de molécules avant interaction.

Dans un domaine restreint en éclairement, la probabilité d'ionisation peut être modélisée par une équation du type de l'expression 4.5 avec une non-linéarité κ. Le profil spatial de la variation d'indice produite par le plasma suit alors de manière non-linéaire le profil spatial en éclairement de l'impulsion

$$\Delta n_{pl}(r) = \Delta n_{pl_0}\left(e^{-\frac{2r^2}{\omega_p^2}}\right)^{\kappa}, \tag{4.10}$$

$$\Delta n_{pl}(r) = \Delta n_{pl_0} e^{-\frac{2r^2}{\omega_{pl}^2}} \quad \text{avec} \quad \omega_{pl} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\kappa}}, \tag{4.11}$$

avec Δn_{pl_0} la variation d'indice liée au plasma au centre de la zone d'interaction ($r = 0$) définie par

$$\Delta n_{pl_0} \propto \rho I_{p_0}^{\kappa}, \tag{4.12}$$

avec I_{p_0} l'éclairement pompe en $r = 0$. La dépendance temporelle de la variation d'indice due au plasma n'apparaît pas à ce point car les temps de relaxation sont supposés longs, à pression atmosphérique, par rapport aux délais pompe-sonde considérés.

6. Cette formule est valide pour une fréquence laser très grande par rapport à la fréquence du plasma ($\nu >> \nu_p$), donc applicable dans le cadre de ce travail.

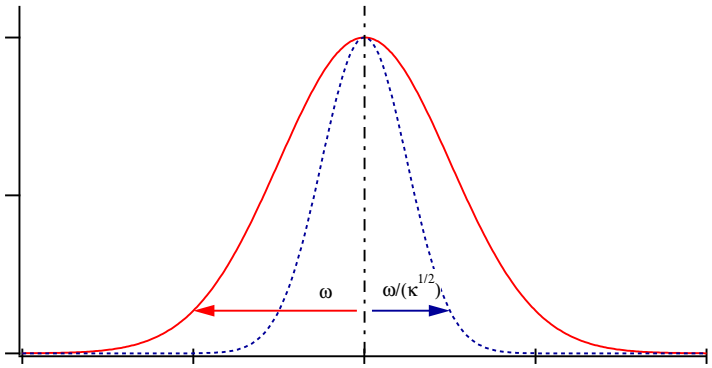

Fig. 4.9: Rétrécissement du profil Gaussien sous l'effet de la non-linéarité.

De même que pour l'alignement moléculaire (équation 3.37 et 3.38), le profil d'indice Gaussien, exprimé dans l'équation 4.11, est approximé par un profil quadratique,

$$\Delta n_{pl}(r) \approx \Delta n_{pl_0}\left(1 - \frac{2r^2}{\omega_{pl}^2}\right). \tag{4.13}$$

Seul le gradient d'indice contribue à élargir la taille du faisceau sonde, le terme constant, ne produisant pas de variation spatiale, peut ainsi être négligé (*cf.* équation 3.39)

$$\Delta n_{pl}(r) \approx -\Delta n_{pl_0}\frac{2r^2}{\omega_{pl}^2}. \tag{4.14}$$

Dans un premier temps, on considère les polarisations des impulsions pompe et sonde parallèles entre elles. Le gradient d'indice total le long de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe est la somme des deux gradients d'indices [7]

$$\begin{aligned}
\Delta n_{tot\parallel}(\vec{r},t) &= \Delta n_{r\parallel}(\vec{r},t) + \Delta n_{pl}(\vec{r}), && (4.15)\\
&\approx -\Delta n_{r_0\parallel}(t)\frac{2r^2}{\omega_p^2} - \Delta n_{pl_0}\frac{2r^2}{\omega_{pl}^2}, && (4.16)\\
&\approx -\frac{2r^2}{\omega_p^2}\Big(\Delta n_{r_0\parallel}(t) + \kappa\Delta n_{pl_0}\Big). && (4.17)
\end{aligned}$$

Le profil d'indice total reste quadratique. Le signal produit par la défocalisation croisée est alors proportionnel à la variation d'indice au centre de la zone d'interaction au carré (équation 3.43). Dans ce cas,

$$\begin{aligned}
S_\parallel(t) &\propto I_{snd}(t) \otimes (\Delta n_{r_0\parallel}(t) + \kappa\Delta n_{pl_0})^2, && (4.18)\\
S_\parallel(t) &\propto I_{snd}(t) \otimes \Big(\big(\langle\cos^2\theta\rangle_\parallel(r=0,t) - 1/3\big) + F(I_{p_0})\Big)^2. && (4.19)
\end{aligned}$$

7. Pour plus de clarté, on ajoute en indice r et tot respectivement aux contributions rotationnelles et à l'indice de réfraction total.

Le paramètre $F(I_{p_0})$ représente la contribution de l'ionisation dans le signal pour un éclairement crête I_{p_0}. En utilisant l'équation 3.4 il est possible de déduire de ce paramètre la probabilité d'ionisation.

$$F(I_{p_0}) = \frac{2n_0\epsilon_0}{\rho\Delta\alpha}\kappa\Delta n_{pl_0} < 0. \tag{4.20}$$

La non-linéarité de $F(I_{p_0})$ est alors la même que pour Δn_{pl_0} et vaut κ

$$F(I_{p_0}) \quad \propto \quad I_{p_0}^{\kappa}. \tag{4.21}$$

La forme du signal d'alignement produit par la technique de défocalisation croisée (équation 4.19) est fortement affectée par la présence de l'ionisation (modélisée par le paramètre F). Cette dernière hétérodyne le signal de la même façon que la quantité P dans le signal de la technique de polarisation 1D (équation 3.15). La forme des transitoires d'alignement ainsi que le niveau de la ligne de base sont modifiés. La prise en compte du paramètre F est nécessaire pour justifier les traces expérimentales de la technique de défocalisation croisée en champ fort. La figure 4.10*(a)* montre le désaccord existant entre la simulation numérique et la courbe expérimentale dans le cas où l'on fixe $F = 0$ pour la molécule d'azote. En revanche, lorsque le paramètre F est ajusté (figure 4.10*(b)*), il apparaît un très bon accord théorie-expérience. Cette démonstration illustre la sensibilité de la méthode vis-à-vis de l'ionisation. La technique de défocalisation croisée étant insensible aux biréfringences appliquées sur les optiques, l'hétérodynage ne peut pas provenir d'éléments extérieurs à la zone de recouvrement des deux impulsions. Par ailleurs, la composante additionnelle apparaît seulement après le passage de l'impulsion pompe. On considère dans notre cas que cette contribution supplémentaire provient exclusivement de la simple ionisation puisqu'aux éclairements considérés, la double ionisation et la dissociation sont à plus de deux ordres de grandeurs inférieures à la simple ionisation [7,129]. Sur la figure *(b)*, les pics de délocalisations planaires sont favorisés au dépens des pics d'alignement moléculaire. L'ionisation a une action opposée à l'alignement permanent sur le signal expérimental. Ceci est une signature du caractère négatif du paramètre F (equation 4.20).

À partir des valeurs ajustées de F, il est possible de déduire la probabilité d'ionisation à travers la relation suivante

$$P_{ion}(I_{p_0}, r = 0) = \frac{n_e}{\rho} = -\frac{2n_{cr}\Delta n_{pl_0}}{\rho} = -\frac{n_{cr}\Delta\alpha F(I_{p_0})}{\epsilon_0 n_0 \kappa}. \tag{4.22}$$

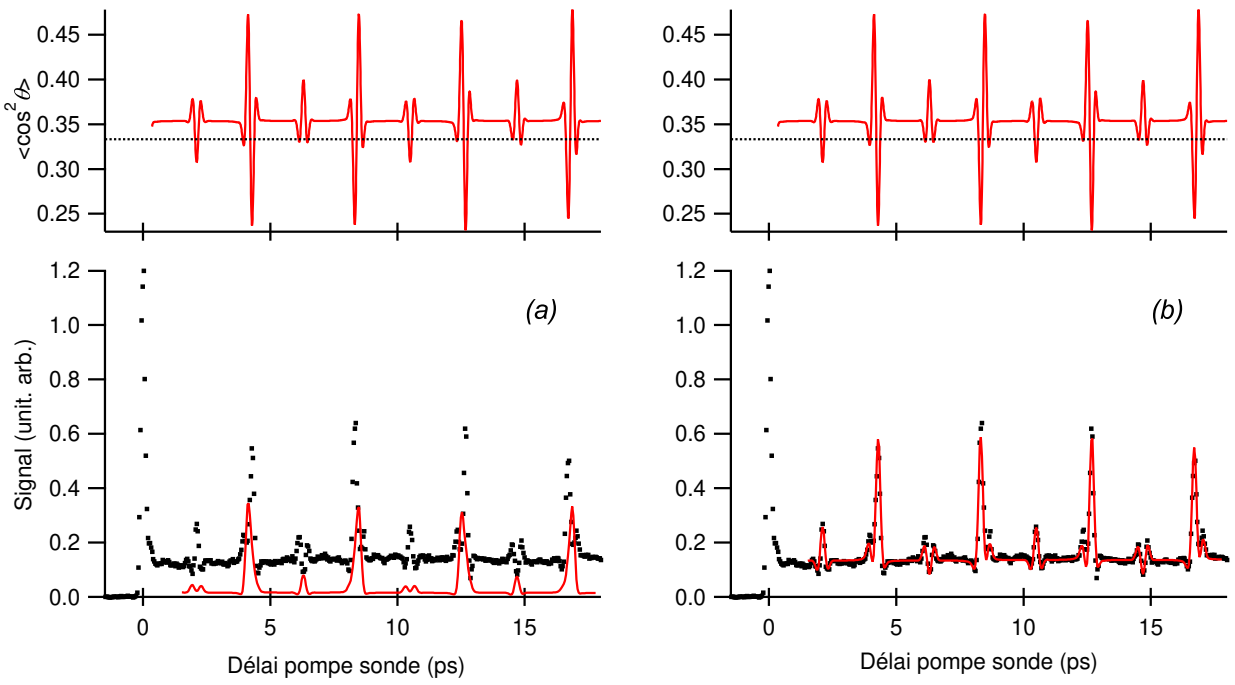

Fig. 4.10: Mesure obtenue par défocalisation croisée (•) dans l'azote à température ambiante à un éclairement crête de 58 TW.cm^{-2} pour une impulsion de durée 100 fs. Les ajustements numériques (−) dans le cas où le paramètre F est *(a)* fixé à zéro et *(b)* est numériquement ajusté. Les degrés d'alignements correspondants sont présentés sur les graphiques du dessus.

4.2.3 Résultats pour les molécules

La méthode de mesure des probabilités d'ionisation, par la technique de défocalisaiton croisée, a principalement été appliquée à la molécule d'azote. La procédure d'extraction des probabilités d'ionisation moléculaire est réalisée comme suit. Plusieurs séries de mesures ont été réalisées dans N_2 en faisant varier l'énergie de l'impulsion pompe entre chaque acquisition. Chaque trace expérimentale est ajustée par l'équation 4.19 en utilisant une simulation du degré d'alignement effectuée à l'éclairement crête expérimental. L'ajustement de la courbe théorique sur la trace expérimentale fournit une valeur de F correspondant à l'éclairement crête de simulation. Ces valeurs sont ensuite converties en probabilités d'ionisation *via* la relation 4.22.

Les valeurs de F ajustées pour la molécule d'azote dans une gamme d'éclairements [8] allant de 30 à 110 TW.cm^{-2} sont présentées sur la figure 4.11. Il est à noter que les polarisations des impulsions pompe et sonde sont ici parallèles entre elles. La non-linéarité de l'ionisation κ est

8. Pour éviter les problèmes de filamentation du faisceau, la pression du gaz a été baissée à $\approx$ 100 mbar en champ intense.

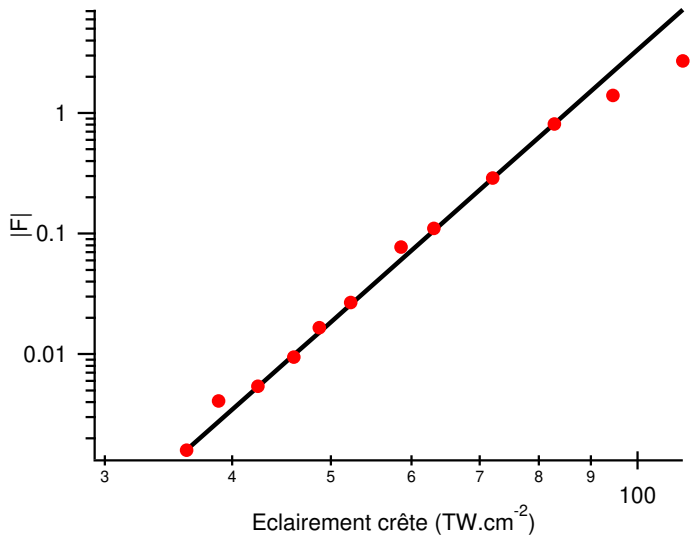

Fig. 4.11: Valeurs des paramètres $|F|$ obtenues dans l'azote à température ambiante après le passage d'une impulsion pompe de 100 fs. Ces valeurs sont linéairement ajustées sur une échelle logarithmique.

définie à ce point à travers la non-linéarité des valeurs $|F|$ ajustées (équation 4.21). Dans le cas de la molécule d'azote, la non-linéarité a été trouvée à

$$\kappa(\mathrm{N}_2) = 7,5 \pm 0,5. \tag{4.23}$$

Cette valeur concorde avec à celle donnée par Kasparian et *al.* [135] ajustée sur le modèle théorique d'ionisation de Talebpour et *al.* [12]. Cette non-linéarité correspond au régime intermédiaire d'ionisation, le paramètre de Keldysh γ_k étant ici légèrement supérieur à 1.

Les probabilités d'ionisation correspondant aux valeurs de F (figure 4.11) sont présentées sur la figure 4.12. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec le modèle de Talebpour et *al.* [12]. L'éclairement de ce modèle a dû être multiplié par un simple facteur 1,2 pour trouver un accord quantitatif. Ce désaccord de 20% peut aisément être attribué aux incertitudes liées à l'estimation des éclairements expérimentaux. Les mesures possédant un écart type inférieure à 10% sont incluses dans l'intervalle délimité par les pointillés de la zone *(a)*. Lorsque les éclairements sont trop élevés, les transitoires d'alignement ont une contribution très faible par rapport à celle de l'ionisation [9]. De plus, l'hypothèse initiale de linéarité entre le degré d'alignement et l'éclairement n'est plus valable (*cf.* figure 2.8). Les valeurs obtenues pour des

9. La non-linéarité de l'ionisation étant de 7,5 dans le cas de l'azote, les fluctuations rapides de l'énergie laser sont amplifiés par cette même valeur.

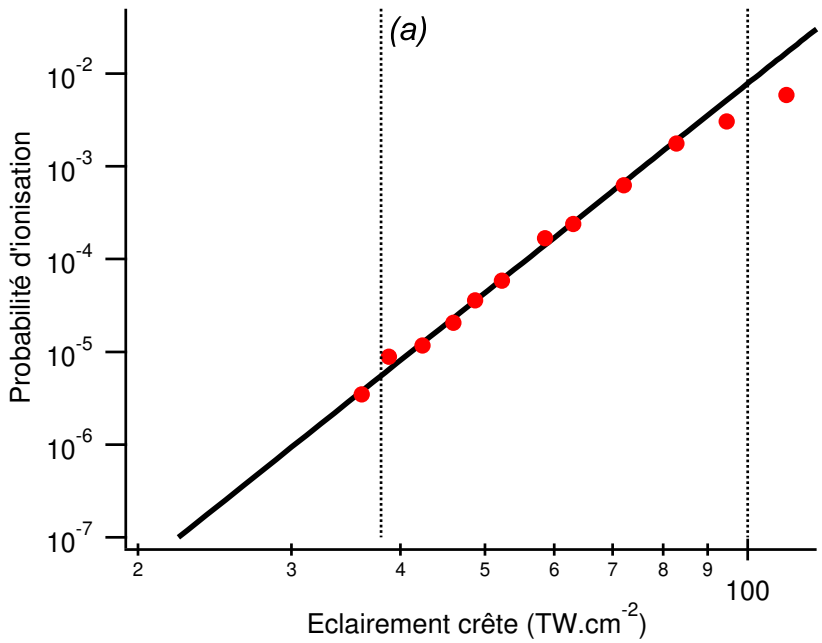

Fig. 4.12: Probabilités d'ionisation de l'azote à température ambiante obtenues par la technique de défocalisation croisée après interaction avec une impulsion pompe de durée de 100 fs (•). Les polarisations pompes-sondes sont parallèles entre elles. La simulation numérique des probabilités d'ionisation obtenue avec le modèle [12,135] (-). Les éclairements de cette courbe ont été multipliés par un facteur $\times 1,2$. Les points inclus dans la zone *(a)* ont un écart type inférieure à 10%.

éclairements trop faibles (< 30 TW.cm^{-2}) ne sont pas fiables non plus car la contribution de l'ionisation est négligeable par rapport à celle de l'alignement.

La limite de détection peut être abaissée en croisant les polarisations entre l'impulsion pompe et sonde. En effet, la contribution au signal de l'alignement chute de moitié lorsque les polarisations sont croisées (équation 3.6). La contribution du plasma est quant à elle inchangée car sa variation d'indice est isotrope.

$$S_\perp(t) \propto I_{snd}(t) \otimes (\Delta n^\perp_{r_0}(t) + \kappa \Delta n_{pl_0})^2, \tag{4.24}$$

$$S_\perp(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(\left(\langle \cos^2\theta\rangle_\perp(r=0,t) - 1/3\right) + F(I_{p_0})\right)^2, \tag{4.25}$$

$$S_\perp(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(-\frac{1}{2}\left(\langle \cos^2\theta\rangle_\parallel(r=0,t) - 1/3\right) + F(I_{p_0})\right)^2. \tag{4.26}$$

Par conséquent, il est possible de retrouver des contributions comparables entre l'alignement et l'ionisation pour un domaine de plus faible éclairement.

Une illustration expérimentale de l'effet du croisement des polarisations est présentée sur la

figure 4.13. Ces deux mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions, seule la polarisation

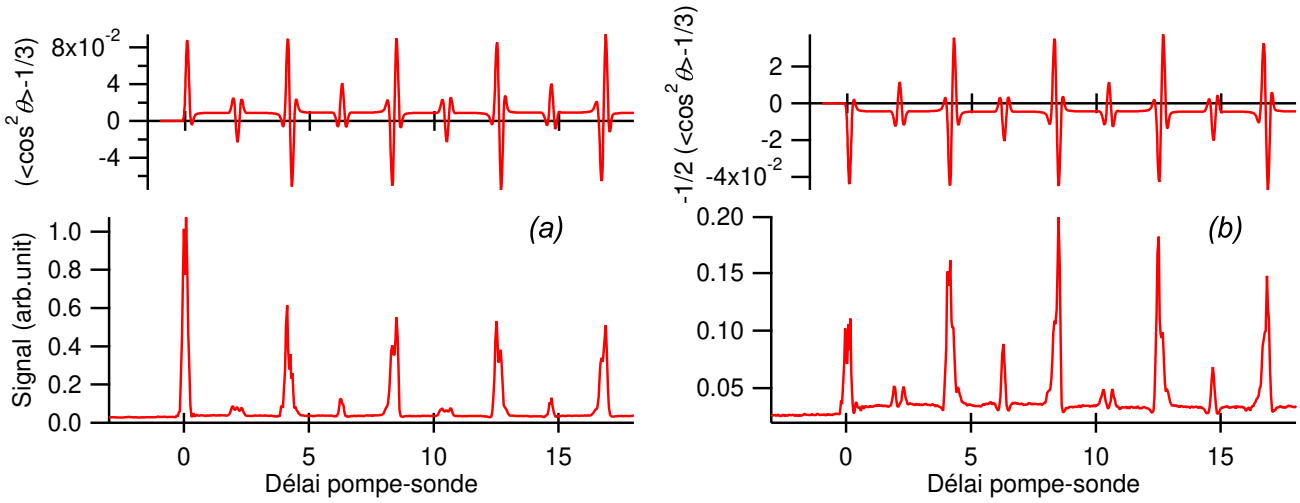

Fig. 4.13: Courbes obtenues par la technique de défocalisation croisée dans l'azote à température ambiante pour un éclairement crête de 37 TW.cm^{-2} et une durée d'impulsion de 100 fs. Les polarisations de la pompe et de la sonde sont respectivement *(a)* parallèles et *(b)* perpendiculaires. Les degrés d'alignements sont présentés sur les graphiques ci-dessus.

relative entre la pompe et la sonde a été modifiée. Le graphique *(a)* peut être interprété par l'équation 4.19 en fixant $F = 0$. Les transitoires d'alignement sont légèrement hétérodynés positivement en raison de l'alignement permanent. Dans ce cas, l'ionisation est négligeable devant l'alignement. En l'absence d'ionisation ($F = 0$), le graphique *(b)* devrait être similaire au graphique *(a)*, comme le montre la comparaison entre les équations 4.19 et 4.26 qui justifie une forme de signal identique. La différence entre ces deux graphiques illustre la sensibilité de la méthode vis-à-vis de l'ionisation à ces éclairements. L'apparition du signe négatif dans l'équation 4.26 change l'influence de l'ionisation sur le signal. En effet, dans cette configuration, la contribution de l'alignement permanent est du même signe que celle de l'ionisation. Cet élément participe à un hétérodynage plus efficace des transitoires d'alignements ainsi qu'à la formation d'une ligne de base significative à des éclairements plus faibles. Les pics d'alignement sont alors favorisés par l'alignement permanent et l'ionisation au dépens des pics de délocalisations planaires.

L'extraction des probabilités d'ionisation utilisant des polarisations perpendiculaires entre la pompe et la sonde s'effectue exactement de la même façon que dans la configuration parallèle. Ces données complètent les mesures de probabilité d'ionisation tracés sur le graphique 4.12

par l'addition de nouvelles valeurs présentées sur la figure 4.14. Le domaine de précision des

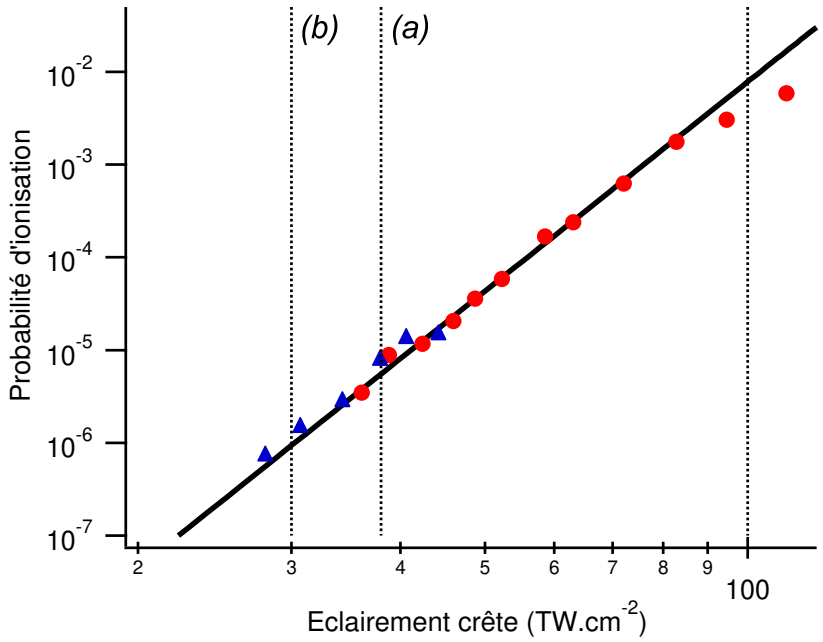

Fig. 4.14: Figure 4.12 complétée avec les probabilités d'ionisation définies en polarisation perpendiculaire entre la pompe et la sonde (▲). La limite basse *(b)* délimite la zone où les valeurs ont un un écart type inférieure à 10% pour les points obtenus en polarisation croisée.

valeurs est alors élargi d'un ordre de grandeur plus bas. La limite basse de détection de la technique est étendue jusqu'au domaine *(b)*. On peut noter le bon recouvrement des valeurs issues des deux méthodes dans la zone de précision commune. La valeur de la non-linéarité est elle aussi confirmée par ces nouveaux points. Ces deux derniers éléments contribuent à valider la possibilité d'étendre la plage de mesure des probabilités d'ionisation sur une gamme d'éclairements allant de 30 à 100 TW.cm^{-2} par la technique de défocalisation croisée. Dans le cas de la molécule d'azote, les probabilités d'ionisation accessibles par notre méthode sont comprises entre $\approx 10^{-6}$ et $\approx 10^{-2}$.

4.2.4 Comparaison avec les atomes compagnons

Un couple d'éléments dits "compagnons", est composé d'un atome et d'une molécule ayant un potentiel d'ionisation très proche. L'étude des rapports d'ionisation entre les éléments compagnons permet de mettre en évidence des effets moléculaires de l'ionisation par champ laser intense et ultracourt qui ne sont pas liés au potentiel d'ionisation. Un exemple d'effet moléculaire

de l'ionisation est présenté par la suite. Dans cette thèse, seuls les couples N_2/Ar et O_2/Xe possédant des potentiels d'ionisation respectif d'environ de 15,6 eV et 12,1 eV (*cf.* tableau 4.2) sont étudiés [10]. La mesure des rapports d'ionisation des éléments compagnons basée sur la technique de défocalisation croisée est présentée et comparée aux données disponibles dans la littérature.

La technique de défocalisation croisée permet de mesurer la probabilité d'ionisation moléculaire calibrée par le degré d'alignement. Dans le cas des gaz atomiques, le signal post-impulsionnel est uniquement du à la présence du plasma. Le signal de défocalisation croisée défini par l'équation 4.19 s'écrit pour les gaz atomiques comme suit :

$$S_{at}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes (\kappa \Delta n_{pl_0})^2 , \tag{4.27}$$

$$S_{at}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes (F(I_{p_0}))^2 . \tag{4.28}$$

Le signal typique obtenu pour les gaz atomiques est comparé à celui de molécules placées dans les mêmes conditions expérimentales sur la figure 4.15. Le facteur de proportionnalité des

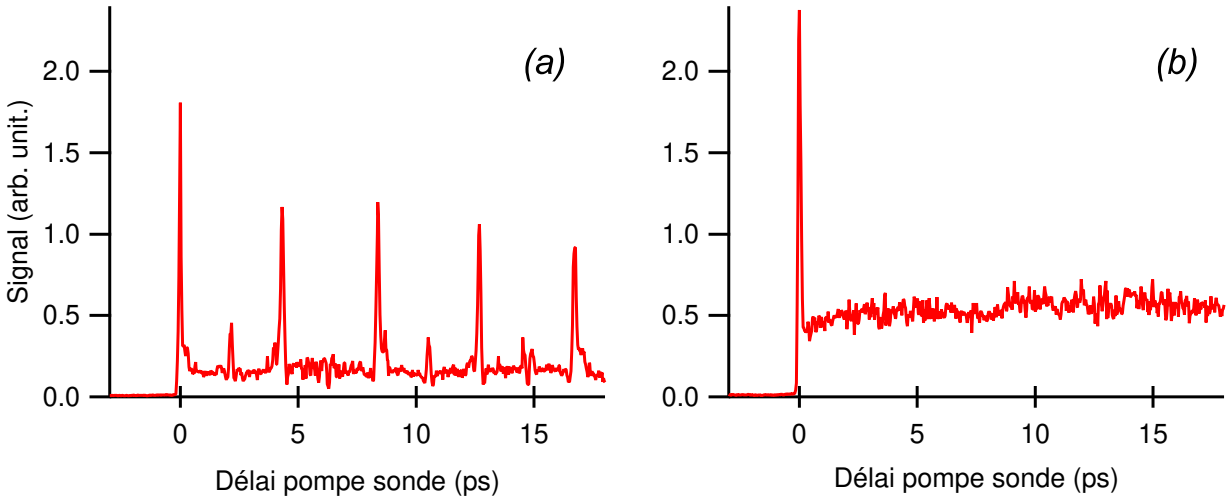

Fig. 4.15: Signal de défocalisation croisée obtenue pour un même éclairement crête d'environ 50 TW.cm^{-2}, de durée de 100 fs à température ambiante dans *(a)* la molécule d'azote et *(b)* l'argon pour des conditions expérimentales identiques.

équations 4.19 et 4.28 est alors identique. Le signal produit pour les molécules étant entièrement défini, il est possible de simuler ce signal en éliminant numériquement la contribution rotation-

10. Il existe d'autres couples d'atomes et de molécules compagnon comme F_2/Ar ($I_p(F_2) = 15,69$ eV [129]), D_2/Ar ($I_p(D_2) = 15,47$ eV [8]) et CO/Kr ($I_p(CO) = 14,01$ eV et $I_p(Kr) = 14,00$ eV [8]).

nelle. Lorsque la non-linéarité de l'ionisation est identique [7], le rapport entre les contributions des atomes $(F^{\mathrm{at}}(I_{p_0}))$ et des molécules $\left(F^{\mathrm{mol}}(I_{p_0})\right)$ fournit le rapport d'ionisation $R(I_{p_0})$

$$R(I_{p_0}) = \frac{F^{\mathrm{mol}}(I_{p_0})}{F^{\mathrm{at}}(I_{p_0})} = \frac{\Delta n_{pl_0}^{\mathrm{mol}}}{\Delta n_{pl_0}^{\mathrm{at}}}, \tag{4.29}$$

avec $\Delta n_{pl_0}^{\mathrm{at}}$ et $\Delta n_{pl_0}^{\mathrm{mol}}$ les variations d'indices au centre de la zone d'interaction produites respectivement par l'ionisation des atomes et des molécules.

Cette méthode a été appliquée dans un premier temps pour le couple N_2/Ar dans le domaine d'éclairement où la probabilité d'ionisation moléculaire est déterminée précisément par la technique de défocalisation croisée. Les résultats sont présentés sur la figure 4.16. Ces valeurs sont

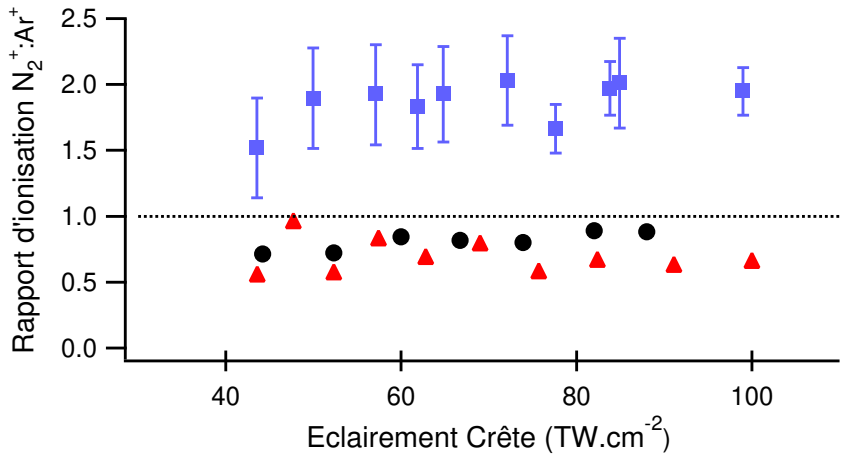

Fig. 4.16: Rapport d'ionisation entre N_2^+ :Ar^+ de la présente technique (•) (800 nm, 100 fs) comparé avec les données de DeWitt et *al.* [129] (■) (790 nm, 100 fs) et Guo et *al.* [7] (▲) (800 nm, 30 fs).

comparées avec celles de Guo et *al.* [7] et DeWitt et *al.* [129] sur la figure 4.16. Quelque soit la technique de mesure expérimentale, on peut noter que le rapport d'ionisation est relativement constant entre l'azote et l'argon sur la plage d'éclairement considérée. Ce rapport à peu près constant justifie l'hypothèse d'une non-linéarité d'ionisation similaire entre l'argon et l'azote (*cf.* équation 4.23). La technique de défocalisation croisée montre un rapport d'ionisation de

$$R(\mathrm{N_2/Ar}) = 0,8 \pm 0,1. \tag{4.30}$$

Ce rapport d'ionisation est en accord avec celui obtenu par l'équipe de Guo et en léger désaccord avec celui de l'équipe de DeWitt. Il existe néanmoins des différences notables entre les différentes réalisations expérimentales.

La seule différence apparente entre ces résultats est la durée d'impulsion. Si l'on compare les résultats de DeWitt et *al.* à ceux de Guo et *al.*, on peut supposer que les impulsions les plus longues modifient l'ionisation des molécules (discuté dans la suite du manuscrit). En effet, l'alignement intrapulse (*cf.* figure 2.4) combiné à la sélectivité de l'ionisation vis-à-vis de l'orientation moléculaire favorise l'ionisation. À température ambiante, le modèle MO-ADK [134] prédit une augmentation de l'ionisation de seulement $\approx 20\%$ pour la molécule d'azote en utilisant une impulsion de 100 fs au lieu de 30 fs. L'alignement intrapulse ne justifie pas le désaccord existant entre nos résultats et ceux de DeWitt.

Les températures rotationnelles des échantillons considérés dans les références [7, 129] peuvent être basses car les expériences sont réalisées en jets moléculaires. À basse température, les degrés d'alignements sont plus importants (*cf.* paragraphe 2.3.4) ce qui modifie les rendements d'ionisation. Cependant, aucun de ces deux travaux ne précise la température de l'échantillon moléculaire.

Le rapport d'ionisation du couple O_2/Xe a lui aussi été évalué. Les signaux produits par ces deux éléments étant d'amplitude très différentes, il a été difficile de déterminer quantitativement les rapports d'ionisation. Le rapport d'ionisation est tout de même estimé comme suit

$$R(\mathrm{O_2/Xe}) \leqslant 0,2 \quad ; \quad \text{pour} \quad I_{p_0} < 40 \text{ TW.cm}^{-2}. \tag{4.31}$$

Cette estimation est cohérente avec les travaux des références [7, 11, 129].

Malgré un potentiel d'ionisation très proche, il y a approximativement un ordre de grandeur entre les probabilités d'ionisation de l'oxygène et celles du xenon en champ intense. Ceci est appelé le phénomène de suppression de l'ionisation (*Ionisation suppressed*). Plusieurs modèles se sont développés pour expliquer ce phénomène [7,8,129,137], cependant, aucune règle générale ne permet d'expliquer tous les cas de suppression d'ionisation des différents couples d'atomes et molécules compagnons existant.

L'observation des rapports d'ionisation permet de mettre en évidence des phénomènes moléculaires de l'ionisation. La plupart des modèles d'ionisation sont créés pour les atomes et sont étendus aux molécules de manière semi-empirique. Parmi les effets moléculaires, on peut citer, la sélectivité de l'ionisation relative à l'angle produit entre l'axes moléculaires et l'axe de polarisation du champ électrique [82–85]. Des simulations numériques de cet effet utilisant le modèle MO-ADK [82,134] sont présentées sur la figure 4.17 pour différents éclairements. La molécule d'azote (figure *(a)*) ionise plus efficacement lorsque son axe moléculaire est aligné

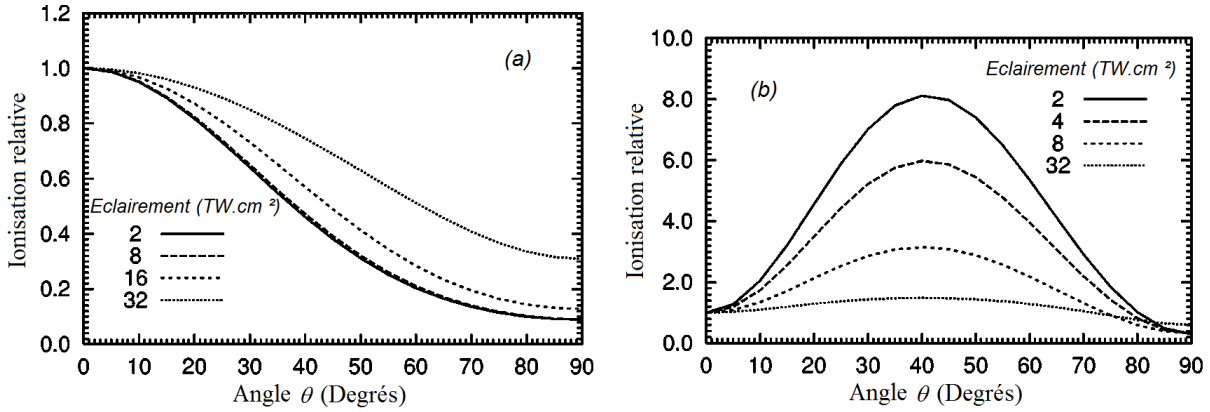

Fig. 4.17: Sélectivité de l'orientation des molécules de *(a)* N_2 et *(b)* O_2 pour différents éclairements (d'après [82]).

selon l'axe de polarisation du laser. Pour les faibles éclairements, on peut noter un contraste d'environ un ordre de grandeur. Dans le cas de la molécule d'oxygène, le modèle prédit une ionisation favorisée d'un facteur 8 en champ faible lorsque la polarisation du laser est à $\approx 45°$ de l'axe moléculaire.

4.2.5 Durée de vie du plasma

Jusqu'à présent, la contribution du plasma dans la technique de défocalisation croisée a été supposée constante après l'interaction avec l'impulsion pompe. Cette hypothèse se fonde sur l'observation du signal sur des fenêtres temporelles de quelques picosecondes. Une série de mesures a été réalisée pour différents gaz atomiques et moléculaires sur une plage de 200 ps (délai maximum de la ligne à retard). Les cas de l'argon, des molécules d'azote et du dioxyde de carbone sont très différents. Ils sont utilisés ci-dessous à titre d'exemple.

Dans le cas des gaz atomiques, l'évolution du plasma est directement observé. En effet, après l'interaction, le signal est exclusivement dû à la présence des électrons issus de l'ionisation du gaz (*cf.* équation 4.28 et figure 4.15). L'augmentation ou la diminution du signal apporte différents éléments sur l'évolution des caractéristiques du plasma. L'argon a été choisi pour représenter le comportement des gaz atomiques. Une illustration du signal produit par l'argon sur une plage de 200 ps est présentée sur la figure 4.18. Aucune relaxation n'a été observée sur cette plage temporelle. La ligne de base reste constante quelque soit les conditions de pression et d'éclairement. Ceci implique d'une part que la densité de plasma est identique et d'autre part que sa distribution spatiale reste constante. L'expansion du plasma aurait pour

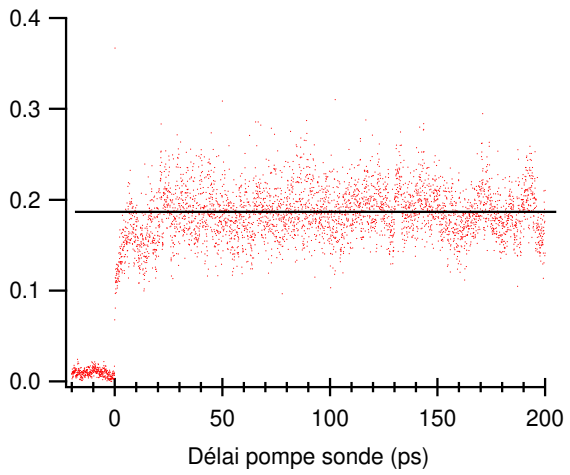

Fig. 4.18: Signal de défocalisation croisée de l'argon à une atmosphère et à température ambiante après interaction avec une impulsion d'éclairement crête de ≈ 55 TW.cm^{-2} et de durée de 100 fs.

conséquence d'élargir son profil, ce qui aboutirait inéluctablement à une chute de signal. Le temps de relaxation ainsi que le temps d'expansion du plasma créé dans l'argon est alors beaucoup plus long que la plage totale observée.

Les travaux théoriques de Mlejnek [138] sur la filamentation utilisent une formulation analytique de la relaxation du plasma d'argon. L'évolution de la densité d'électron n_e est défini comme suit :

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -\Gamma n_e^2(t), \tag{4.32}$$

$$n_e(t) = \frac{1}{\frac{1}{n_{e_0}} + \Gamma t}, \tag{4.33}$$

avec n_{e_0} la densité d'électron produite par le passage de l'impulsion pompe et Γ le coefficient de recombinaison électronique. Aucune information sur la détermination de ce dernier n'est évoquée, il sera donc impossible d'étendre ce modèle aux autres gaz. La valeur employée est cependant fixée à $\Gamma = 1.10^{-13}$ m^{-3}s^{-1}. En utilisant ce formalisme, le temps de relaxation [11] t_{rlx} dépend de la densité originale d'électron

$$t_{\text{rlx}} = \frac{1}{n_{e_0}\Gamma}. \tag{4.34}$$

Plus la densité initiale d'électron est importante, plus les temps de relaxation sont courts. Pour un bar d'argon à température ambiante, le temps de relaxation est de 60 ps à 600 ps lorsque les

11. temps de recombinaison de la première moitié de la densité électronique.

probabilités d'ionisation respectives sont de 10^{-3} et 10^{-4}. Les pics de densité électroniques sont rapidement écrêtés après relaxation, ce qui modifie le profil spatial initial de la densité d'électron. On peut alors s'attendre à que la contribution du plasma dans le signal de défocalisation croisé diminue en partie par la recombinaison du plasma au centre de la zone d'interaction mais aussi par une modification de son profil.

Dans le cas moléculaire, l'interprétation du signal est légèrement plus compliquée. En effet, le niveau de la ligne de base post-impulsionnelle est issu des contributions de l'alignement permanent et du plasma. Lorsque les polarisations des impulsions pompe et sonde sont parallèles, ces deux contributions s'opposent (*cf.* équation 4.18). La relaxation du plasma est directement comparée à celle de l'alignement permanent. Un exemple de signal de défocalisation croisée de la molécule d'azote sur des grandes plages temporelle est présenté sur la figure 4.19. Un agrandissement sur la ligne de base est présenté sur le graphique *(b)* par un nuage de points. En effet les transitoires d'alignement se comportent ici comme un bruit pour observer la ligne de base.

La contribution de l'ionisation est prédominante dans ces conditions par rapport à l'alignement permanent. Ceci peut aisément être justifiée par le signe de l'hétérodynage des transitoires d'alignements (*cf.* équation 4.19). À travers différentes expériences effectuées en technique de polarisation 1D (ne dépendant pas du plasma) on peut noter que l'alignement permanent diminue fortement à cette pression sur 200 ps. La contribution de l'alignement permanent s'opposant à celle du plasma, la diminution du signal global implique une relaxation de la contribution du plasma plus rapide que celle de l'alignement permanent. Ce comportement est confirmé par le signal produit dans la molécule de CO_2. Ce signal est présenté sur la figure 4.20 pour trois conditions de pressions différentes. On peut noter une nette dépendance de la ligne de base du signal de défocalisation croisée vis-à-vis de la pression. À basse pression (graphique *(a)*), le signal augmente très légèrement sur les premières picosecondes puis diminue. À plus forte pression (graphique *(b)* et *(c)*), le signal est instable sur les premières picosecondes, puis diminue, passe par un minimum et ré-augmente pour re-diminuer. Au même titre que pour la molécule d'azote, la contribution du plasma est initialement dominante. Si le signal diminue, cela signifie que la contribution du plasma chute plus rapidement que celle de l'alignement permanent. L'annulation de la ligne de base observée sur les figures 4.20 *(b)* et *(c)* indique un équilibre entre ces deux dernières contributions. L'élévation postérieure de la ligne de base peut alors

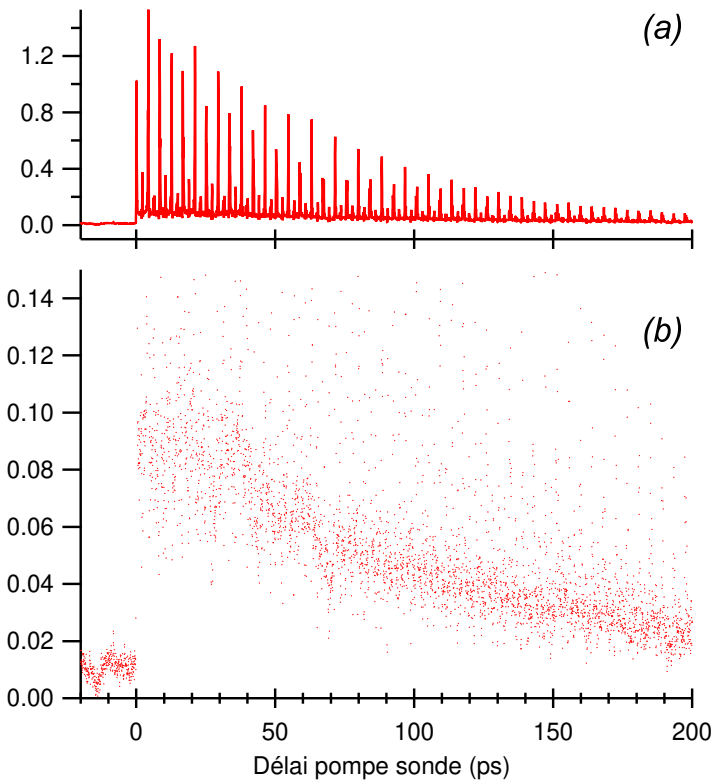

Fig. 4.19: Signal de défocalisation croisée produit dans 900 mbar d'azote à température ambiante après interaction avec une impulsion d'éclairement crête de $\approx$ 55 TW.cm^{-2} et de durée de 100 fs sur une large plage temporelle. Les polarisations des impulsions pompe et sonde sont parallèles. Le graphique *(a)* est le signal observé représenté sur une échelle adaptée à son amplitude. Le graphique *(b)* est un zoom de l'ordonné du graphique *(a)* pour mettre en évidence l'évolution du niveau de la ligne de base.

s'interpréter par la prédominance de l'alignement permanent sur la contribution du plasma. Enfin, sous l'effet de la pression, l'alignement permanent continu de décroître .

Ces travaux sont à comparer à ceux du groupe de Mysyrowicz [139] qui observe l'évolution du gradient d'indice du plasma de l'air induit par impulsion laser ultracourte en régime de filamentation. Ils étudient les figures de diffraction induites par ce gradient d'indice sur une plage temporelle allant jusqu'à 1 ns. La courbe de relaxation a le même comportement que les courbes présentés ci-dessus. Dans l'air (à 1 bar) le temps de relaxation est alors estimé aux alentours de 200 ps. À partir des travaux de Diels et *al.* [140], Mysyrowicz et *al.* interprètent cette relaxation par la recombinaison entre les électrons et les ions du plasma. Il est à noter que leur étude ne tient pas compte de l'alignement des molécules. Le rapport signal sur bruit

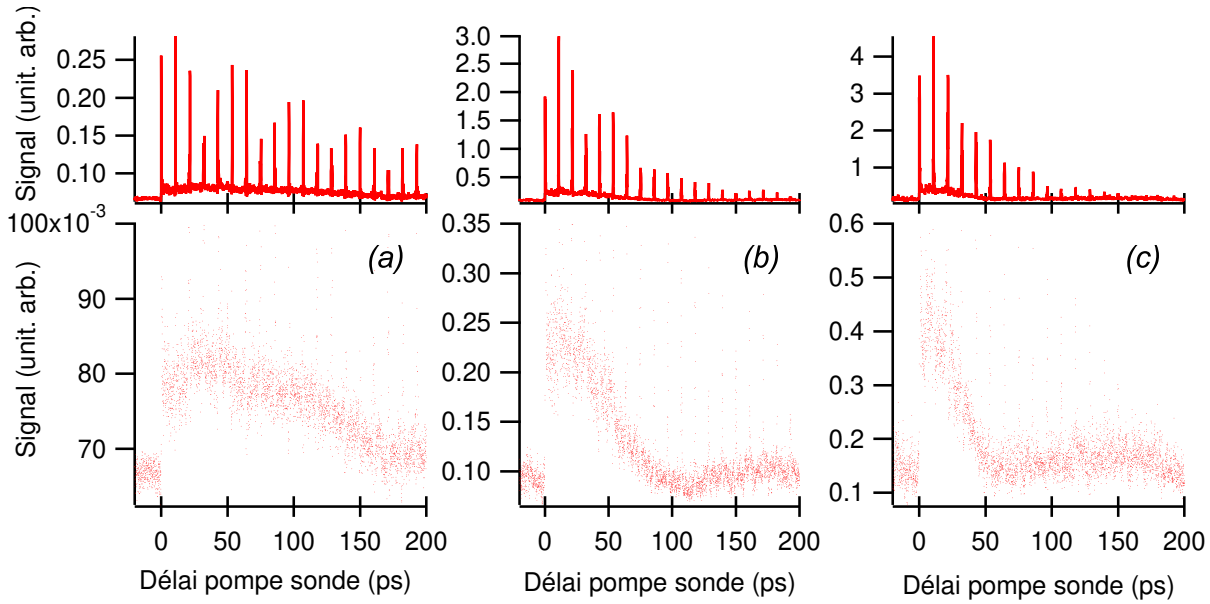

Fig. 4.20: Signal de défocalisation croisée produit dans *(a)* 90 mbar *(b)* 550 mbar et *(c)* 950 mbar de CO_2 à température ambiante après interaction avec une impulsion d'éclairement crête de $\approx$ 55 TW.cm^{-2} et de durée de 100 fs sur une large plage temporelle. Les graphiques du dessus montrent le signal obtenu sur une échelle adaptée aux amplitudes. Les graphiques du dessous représentent un zoom des graphiques du dessus pour mettre en évidence le comportement de la ligne de base.

de leur trace expérimentale ne permet pas d'observer l'augmentation ultérieure de la ligne de base. Des travaux complémentaires [141] montrent qu'après plusieurs dizaines de nanosecondes, la zone d'interaction est en expansion pour des raisons thermodynamiques. Ce phénomène est bien au delà de l'échelle de temps considérée dans notre étude.

On peut conclure que la relaxation du plasma est lente pour l'argon (gaz atomique), plus rapide pour l'azote (gaz moléculaire diatomique [12]) et encore plus rapide pour le dioxyde de carbone (gaz moléculaire triatomique). On peut alors penser que l'efficacité de recombinaison est reliée à la taille des ions. Plus la section efficace de recollision (*cross section*) est importante plus la relaxation est rapide. Une étude approfondie de la relaxation de l'alignement permanent comparée à cette méthode permettrait de mesurer précisément la relaxation du plasma moléculaire induit par impulsion laser ultracourte.

12. L'ionisation de l'air est essentiellement due à l'ionisation de l'oxygène. La relaxation d'environ 200 ps observée par Mysyrowicz et *al.* peut être attribuée à l'oxygène.

4.3 Détermination des indices Kerr de l'air

Les techniques tout-optiques utilisées dans cette thèse reposent sur la modification de l'indice de réfraction induite par champ laser ultracourt. Pendant l'interaction avec la matière, l'effet Kerr électronique produit une variation instantanée de l'indice. Cette variation d'indice s'ajoute aux variations produites par l'alignement moléculaire et l'ionisation. À l'aide des techniques développées dans le chapitre 3, il est possible de réunir les contributions de l'effet Kerr électronique, d'alignement et d'ionisation en un même signal expérimental. La connaissance de la réponse rotationnelle de l'échantillon permet de calibrer l'effet Kerr électronique par rapport au degré d'alignement des molécules.

Dans un premier temps, un bref rappel sur l'origine de l'effet Kerr électronique est effectué. La mesure du premier ordre du développement de l'indice Kerr électronique par la technique de polarisation 1D en champ faible est ensuite présentée. L'existence de termes Kerr d'ordres supérieurs est mis en évidence à travers l'observation du signal produit par toutes les techniques présentées dans cette thèse. La mesure de ces termes est réalisée en utilisant la technique de polarisation 1D en détection hétérodyne pure.

4.3.1 L'effet Kerr électronique instantané

En optique linéaire (*i.e.* le champ électromagnétique est de faible éclairement), l'indice de réfraction dans lequel la lumière se propage ne dépend que de la longueur d'onde du champ et des propriétés du matériau. De nombreux phénomènes comme la réfraction et la dispersion chromatique en découlent. Lorsqu'une forte concentration d'énergie lumineuse se propage dans un milieu matériel, l'indice de réfraction de ce dernier dépend de l'éclairement du faisceau. Ce phénomène d'optique non-linéaire, nommé "Effet Kerr", a été découvert en 1875 par l'écossais John Kerr, il est due à la déformation du nuage électronique des atomes ou des molécules sous l'effet d'un champ électromagnétique intense. La polarisation $\vec{P}$ du milieu soumis à un champ électrique $\vec{E} = \frac{1}{2}(E_\omega e^{i\omega t} + c.c.)\vec{u}$ traversant [13] un milieu matériel peut être modélisée par

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega;\omega) : \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega;\omega,\omega) : \vec{E}\vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega;\omega,\omega,\omega) : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \ldots, \tag{4.35}$$

avec $\chi^{(n)}$ la susceptibilité électrique définie à l'ordre n. Dans les gaz, les termes d'ordres pairs ne sont pas à considérer à cause de la symétrie d'inversion. Dans un premier temps, on considère

13. *c.c.* signifie complexe conjugué.

le développement de l'équation 4.35 à l'ordre 3 du champ électrique. La polarisation du milieu est alors définie par

$$\vec{P}(\omega) = \frac{1}{2}\left(P_\omega e^{i\omega t} + c.c.\right)\vec{u}, \quad \text{avec} \tag{4.36}$$

$$P_\omega \approx \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E_\omega|^2\right) E_\omega. \tag{4.37}$$

L'indice de réfraction est alors défini par

$$n^2 - 1 = \frac{P_\omega}{\epsilon_0 E_\omega} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E_\omega|. \tag{4.38}$$

En faisant un développement limité de cette dernière relation, on obtient la variation d'indice Δn^K de l'effet Kerr

$$n = n_0 + \Delta n^K \approx \left(\underbrace{\sqrt{1+\chi^{(1)}}}_{n_0} + \underbrace{\frac{3\chi^{(3)}}{8n_0}|E_\omega|^2}_{n_2 I}\right). \tag{4.39}$$

L'amplitude de la variation d'indice dépend linéairement de l'éclairement I.

Lorsque l'éclairement est encore plus intense, le même raisonnement doit être appliqué en incluant les ordres supérieurs. Le développement de l'indice de réfraction doit alors inclure les termes d'ordres plus élevés.

$$n = n_0 + \Delta n^K, \tag{4.40}$$

$$n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + n_8 I^4 + n_{10} I^5 \ldots \tag{4.41}$$

avec($n_{i>2}$) les indices Kerr d'ordres élevés.

La technique de polarisation 1D a été choisie car elle présente l'avantage de sonder la biréfringence du milieu et donc d'être insensible à l'ionisation [14]. En détection hétérodyne, le signe de la biréfringence, et donc de la variation d'indice, est alors directement comparé à celui de l'alignement. Dans un premier temps, les valeurs de l'indice n_2 sont déterminés pour les molécules d'azote et d'oxygène de manière calibrée par leur degré d'alignement moléculaire post-impulsionnel pour des faibles éclairements. Dans un second temps, ces valeurs sont fixées et les termes non-linéaires de l'indices sont déterminés à partir d'une série d'expériences effectuées à des éclairements élevés. Des études dans l'argon sont également réalisées de manière calibrée par le degré d'alignement d'un gaz de référence.

14. L'ionisation produit une variation d'indice isotrope (*cf.* équation 4.8 et annexe E).

4.3.2 La mesure de l'indice n_2

Lorsque qu'une impulsion intense et linéairement polarisée traverse un milieu matériel, l'indice de réfraction augmente le long de l'axe de polarisation de la quantité : $\Delta n_{2\parallel}^K = n_2 I$. Perpendiculairement à l'axe de polarisation, la variation d'indice produite par l'effet Kerr électronique est définie $\Delta n_{2\perp}^K = 1/3 n_2 I$ [111] & chapitre 1.6 [108]. La biréfringence Kerr instantanée évaluée

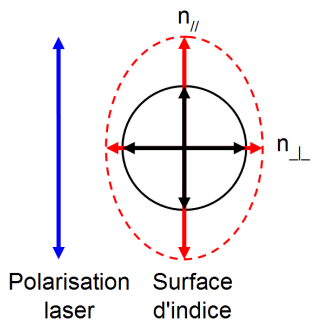

Fig. 4.21: Hors interaction, l'indice de réfraction d'un gaz est isotrope sa surface d'indice est sphérique (en trait plein). Un champ laser linéairement polarisé rend la surface d'indice ellipsoïdale (en pointillé).

au second ordre se met sous la forme suivante

$$\Delta n_{bir}^K = n_{2\parallel}^K - n_{2\perp}^K = \frac{2}{3} n_2 I. \tag{4.42}$$

Respectivement aux équations 3.9 et 3.13, le signal complet produit par la technique de polarisation 1D en détection homodyne se met sous la forme [15]

$$S_{homo}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(\Delta n_{bir}^r + \Delta n_{bir}^K\right)^2, \tag{4.43}$$

$$S_{homo}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left(\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\left(\langle\cos^2\theta\rangle(t) - \frac{1}{3}\right) + \frac{2}{3}n_2 I(t)\right)^2. \tag{4.44}$$

Les mesures des indices non-linéaires n_2 des éléments considérés dans cette thèse sont déterminées pour des éclairements de l'ordre de 1 TW.cm^{-2}. À ces éclairements le développement de l'effet Kerr peut raisonnablement être tronqué au terme n_2 de l'équation 4.41. La méthode utilisée pour déterminer les indices n_2 des gaz moléculaires est présenté ci-dessous à travers l'exemple de la molécule d'azote. La trace expérimentale obtenue par la technique de polarisation 1D en détection homodyne [16] sous des conditions de faibles éclairements, est présentée sur la figure 4.22. Lorsque le champ est suffisamment faible, l'effet Kerr et le degré

15. Pour plus de clarté, r est placé en exposant pour la contribution rotationnelle de la biréfringence.

16. Le signe de n_2 a été vérifié en détection hétérodyne. Les mesures ont été réalisées en détection homodyne pour des raisons de rapport signal sur bruit en champ faible.

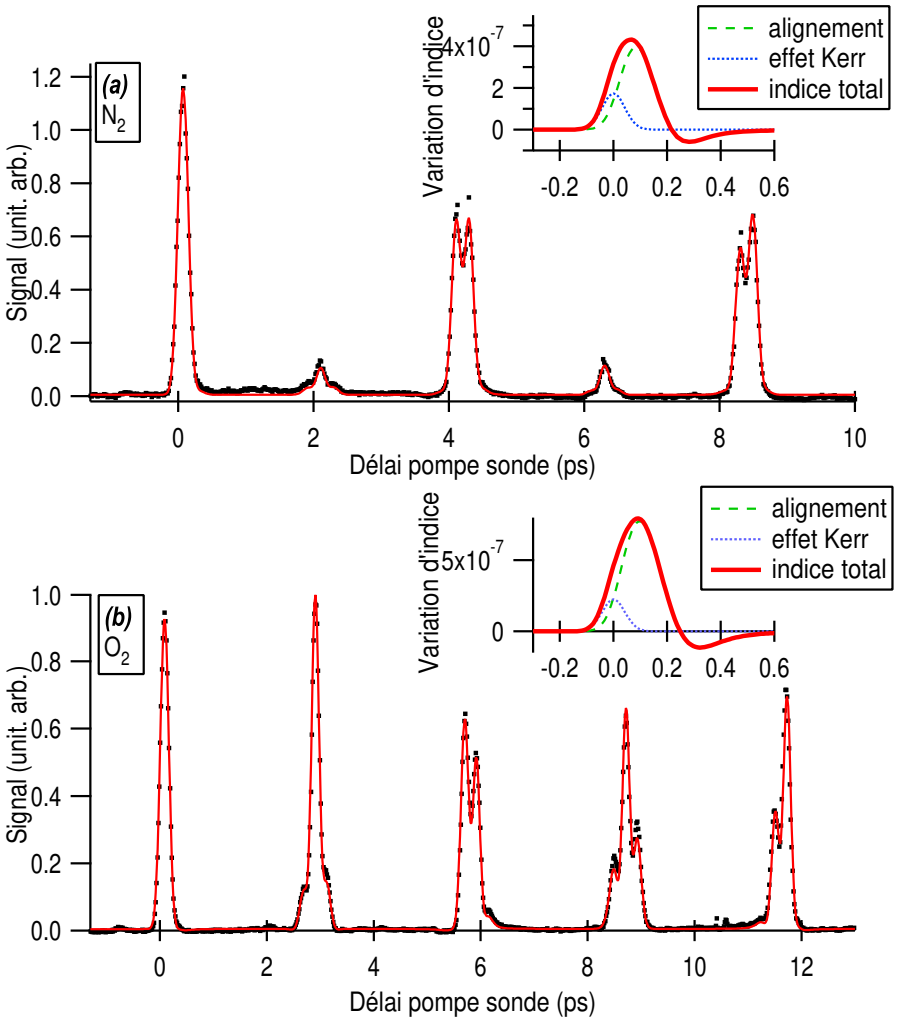

Fig. 4.22: Ajustement numérique de la réponse complète d'un bar de *(a)* azote et *(b)* oxygène à température ambiante mesurée par la technique de polarisation 1D pour un éclairement $I_{eff} \approx 1$ TW.cm^{-2} et de durée de 100 fs. Les valeurs des variations d'indices Kerr électroniques et rotationnels aux alentours de l'impulsion sont tracées en haut à droite de cette même figure.

d'alignement ont la même dépendance vis-à-vis de l'éclairement (*cf.* paragraphe 2.3.3). En champ faible, la valeur précise de l'éclairement ne change pas la forme du signal produit. La détermination de l'indice n_2 peut être réalisée sans que l'éclairement soit bien étalonné. Tous les paramètres de l'ajustement sont fixés sur la réponse post-impulsionnelle, n_2 est alors isolé comme le seul paramètre libre dans l'ajustement de la trace complète. La mesure de l'effet Kerr est alors calibrée par le degré d'alignement post-impulsion des molécules.

La mesure de l'effet Kerr de l'argon ne peut pas être réalisée de la même façon que pour les

molécules à cause de l'absence de réponse rotationnelle post-impulsionnelle. En plaçant l'argon dans les mêmes conditions expérimentales qu'un gaz moléculaire de référence, il est possible de comparer directement les niveaux de signaux entre eux. L'azote a été choisi comme gaz de référence car l'intensité de son signal est comparable à celle de la réponse Kerr de l'argon. Les signaux produits dans l'azote et l'argon placés dans des conditions expérimentales identiques sont présentés sur la figure 4.23.

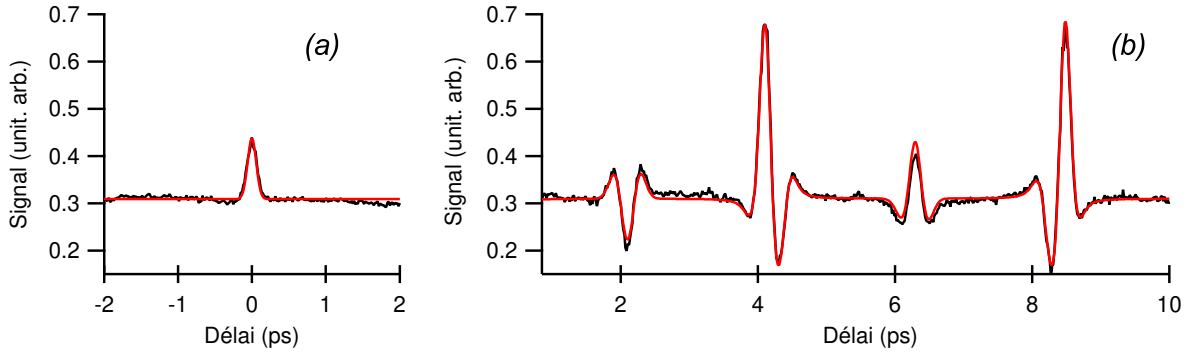

Fig. 4.23: Signal détecté par la technique de polarisation 1D hétérodyné partiellement dans une atmosphère *(a)* d'argon et *(b)* d'azote à température ambiante. Les ajustements numériques correspondants sont présentés en traits pleins.

Lors de la substitution des gaz, les différences de pression successives de part et d'autres des hublots modifient fortement les biréfringences induites par les optiques. En ce sens, la détection homodyne pure n'a pas été sélectionnée, car, l'élimination des biréfringences statiques (difficilement reproductible) est à réitérer à chaque changement de gaz. Les mesures ont été analysées en tenant compte des conditions de biréfringences statiques des hublots de la cellule de gaz placée entre les polariseurs croisés. La constance de ce niveau de biréfringence a été vérifiée au préalable sur le signal produit par la molécule d'azote après plusieurs remplissages successifs de la cuve. L'hétérodynage positif favorise l'amplitude de la variation d'indice Kerr ce qui améliore le rapport signal sur bruit de l'expérience.

La méthode numérique permettant d'extraire la valeur de l'indice n_2 de l'argon est alors sensiblement la même que pour les molécules. Tous les paramètres du programme d'ajustement sont établis sur la réponse post-impulsionnelle de l'azote, puis la valeur de l'effet Kerr de l'argon est définie en utilisant les paramètres trouvés dans l'azote. L'ajustement correspondant est présenté sur la figure 4.23.

Les indices Kerr électroniques évalués dans cette thèse sont comparés dans le tableau 4.3 aux

valeurs de la littérature. On peut tout d'abord remarquer que très peu de travaux ont été réalisés

10^{-23}m^2/W ou 10^{-7}cm^2/TW	*ab initio* (théorique)	Hellwarth [142] (expérimental)	Mysyrowicz [143] (expérimental)	Polarisation 1D (expérimental)
$n_2(N_2)$	1,5 [99]	0,720	2,3 ± 0,4	2,2 ± 0,4
$n_2(O_2)$	1,7 [101]	0,746	5,1 ± 0,7	3,2 ± 0,7
n_2(air)	1,54	0,725	2,9 ± 0,4	2,4 ± 0,6
n_2(Ar)	-	0,936	1,4 ± 0,2	2,0 ± 0,2

Tab. 4.3: Valeurs des indices électronique Kerr obtenues par la technique de polarisation 1D et comparées avec celles trouvées dans la littérature à une atmosphère.

pour mesurer de manière absolue les indices non-linéaires Kerr dans les gaz malgré l'impact considérable sur les modèles de propagation d'impulsion lumineuse dans les gaz. En comparant nos résultats par rapport à ceux de Mysyrowicz et *al.* on peut noter un très bon recouvrement des valeurs pour l'azote. L'oxygène et l'argon diffèrent quant à eux de 60% et 40% respectivement. D'une manière générale, notre technique présente des valeurs moins dispersées. Les valeurs obtenues par Hellwarth et *al.* sont elles aussi faiblement dispersées. On peut cependant noter un facteur d'environ 4 pour l'azote et l'oxygène par rapport aux résultats de la technique de polarisation 1D. D'après leur étude, la valeur pour l'argon est sensée se distinguer des valeurs de l'azote et de l'oxygène, ce qui n'est pas observé ici. Les valeurs théoriques des indices n_2 issues des calculs *ab initio* des hyperpolarisabilitées moyennes du deuxième ordre sont dans l'ordre de grandeur des mesures expérimentales exposées dans les colonnes ci-contre.

La technique de polarisation 1D permet d'extraire de manière autoconsistante des valeurs en absolues calibrées par le degré d'alignement. Les indices n_2 définis par la technique de polarisation 1D sont par la suite utilisés pour déterminer les indices non-linéaire Kerr d'ordre plus élevés.

4.3.3 Les indices Kerr d'ordre supérieur

Jusqu'à présent, aucune mesure des indices Kerr $n^K_{i>2}$ (*cf.* n_4, n_6, n_8, n_{10}) n'a été réalisée dans les gaz. Quelques mesures ont été réalisées dans les liquides et les solides [144–146] où la valeur n_4 de quelques matériaux a été mesurée. Pour les constituants de l'air, il existe certaines estimations de la valeur de n_4. Ces estimations sont soit issues de prédictions théoriques obte-

nues par extrapolation du modèle des valeurs de n_2 soit définies comme un paramètre nécessaire pour justifier la propagation des impulsions intenses et ultracourtes dans les gaz. L'ordre de grandeur du premier indice hautement non-linéaire est inclus dans le domaine [147–149]

$$(-1 \leqslant n_4 \leqslant -0,25)\,.10^{-32}\ \mathrm{cm}^4/\mathrm{W}^2. \tag{4.45}$$

Aucune simulation numérique de la propagation de la lumière dans les gaz n'inclut les termes (n_6, n_8, n_{10}) dans les modèles, ces données n'étant pas disponibles dans la littérature. Ces termes sont à considérer à partir d'éclairements où le plasma produit lui aussi une variation d'indice. La présence des deux contributions simultanées perturbe en général l'observation et la mesure des phénomènes considérés séparément. L'utilisation de techniques basées sur la mesure de biréfringence induite permet d'isoler les contributions Kerr (électronique et rotationnelle) et de s'affranchir du plasma produit.

Les techniques optiques utilisées dans cette thèse permettent de mettre en évidence la présence d'une contribution Kerr instantanée d'ordre supérieure à 2 avec un changement de signe de la variation d'indice pour les éclairements élevés. Une approche qualitative est réalisée au travers des techniques de polarisation 2D et de défocalisation croisée, puis, la détermination des valeurs des indices non-linéaires est réalisée utilisant la technique de polarisation 1D. Les signaux de ces différentes techniques sont présentés en incluant la réponse instantanée pour l'analyse qualitative et quantitative de l'effet Kerr.

a) L'effet Kerr électronique dans le signal de défocalisation croisée

En considérant l'effet Kerr électronique, le signal de défocalisation croisée complet (équation 3.43 et 4.7) peut s'écrire de la manière suivante

$$S_{\parallel}(t) \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\underbrace{\frac{\rho \Delta\alpha}{2 n_0 \epsilon_0} \left(\langle \cos^2\theta \rangle_{\parallel}(r=0,t) - 1/3 \right)}_{\text{alignement}} - \underbrace{\frac{\rho}{2 n_{cr}} (1 - e^{-\int_{-\infty}^{t} \omega_i (I_p(t)) dt})}_{\text{ionisation}} + \underbrace{\Delta n_{\parallel}^{K}(t)}_{\text{effet Kerr instantané}} \right]^2 . \tag{4.46}$$

Cette équation, comporte des contributions de l'alignement, la densité d'électron et la variation d'indice Kerr instantanée. Dans le cas où n_2 est le seul terme du développement de l'effet Kerr instantané à considérer [17], le rapport entre l'amplitude du signal au délai 0 et l'amplitude d'un transitoire d'alignement devrait être constant (*cf.* linéarité des variations d'indices induites

17. Ces configurations correspondent aussi au cas où l'ionisation peut être négligée.

par l'alignement et l'effet Kerr électronique). Quelque soit le gaz étudié (N_2, O_2 ou CO_2), la réponse du milieu suit systématiquement le comportement qualitatif présenté sur la figure 4.24. En comparant les graphiques *(a)* et *(b)*, on note un net ralentissement de la croissance du pic

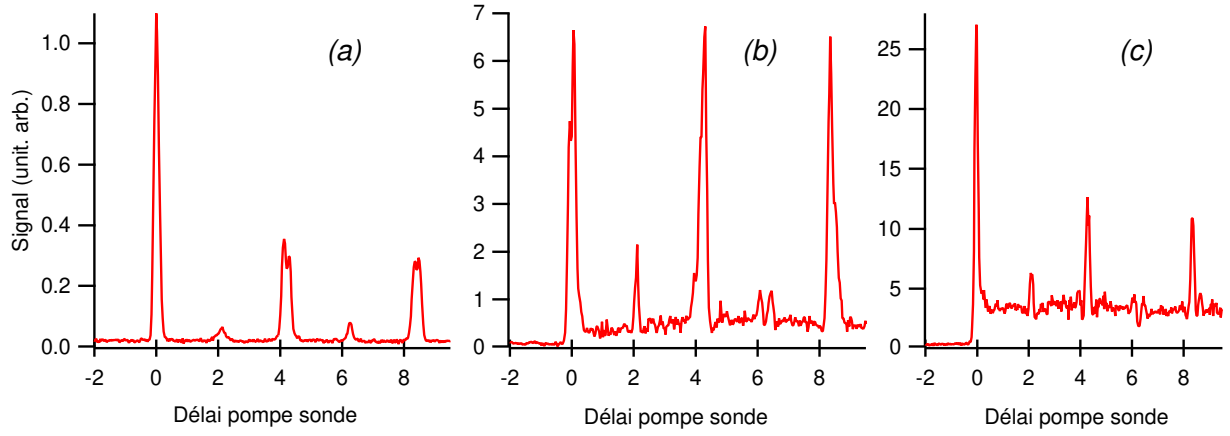

Fig. 4.24: Évolution du rapport entre le délai 0 et les transitoires d'alignement en fonction de l'éclairement crête *(a)* $I_{p_0} \approx 10$ TW.cm^{-2}, *(b)* ≈ 50 TW.cm^{-2} et *(c)* ≈ 72 TW.cm^{-2} par la technique de défocalisation croisée.

au délai 0 par rapport aux transitoires d'alignements. L'augmentation linéaire du transitoire d'alignement au délai 0 additionné à l'effet Kerr montre une dépendance qui croient moins rapidement que les transitoires post-impulsions seuls. Ceci est attribué à la chute de la contribution de l'indice Kerr instantané en fonction de l'éclairement par rapport à la contribution rotationnelle. À ce point l'hypothèse de la saturation de l'effet Kerr instantané suffirait à expliquer ce comportement. La confrontation des graphiques *(b)* et *(c)* d'éclairements plus élevés, met en évidence une croissance rapide du signal au délai 0. Cette croissance est une signature d'un effet non-linéaire d'ordre plus élevé que l'alignement moléculaire. Cette quantité de signal ne peut pas s'expliquer par l'ionisation, car, le niveau de signal produit par les électrons est de l'ordre de celui indiqué par le niveau de la ligne de base existante après le délai 0. De plus l'énergie de l'impulsion sonde est de l'ordre du pourcent de celle de l'impulsion pompe, la sonde ne perturbe que très peu l'ionisation du milieu lors du recouvrement temporel des impulsions. Cet effet est par conséquent pleinement dû à une réponse Kerr électronique d'ordre élevée. Le signe de la variation d'indice Kerr en champ intense ne peut pas être déterminé par cette méthode en raison du caractère homodyne de l'équation 4.46. En résumé, la valeur absolue de contribution instantanée augmente linéairement avec l'intensité (graphique *(a)*) puis sa croissance

ralentie (graphique *(b)*) avant de devenir hautement non-linéaire (graphique *(c)*). L'extraction des coefficients Kerr en absolu est délicate à effectuer à cause de la considération du plasma intrapulse (*cf.* équation 4.46) et de la perte du signe de la contribution lors du passage au carré à l'équation 4.24.

b) L'effet Kerr dans le signal de polarisation 2D

La technique de polarisation 2D permet elle aussi d'observer l'influence des ordres élevés de l'effet Kerr. D'une manière mathématique, son signal (*cf.* équation 3.23 et figure 3.6) peut être généralisé en incluant l'effet instantané [18].

$$\begin{aligned} S_{bir2D}(\gamma y, \gamma z, t) \quad &\propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{snd}(y, z, t-\tau) \\ &\times \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left(\Delta n_{bir}^{r}(x, y, z, t + x/c) + \Delta n_{bir}^{K}(x, y, z, t + x/c) \right) dx \right)^2 d\tau \end{aligned} \tag{4.47}$$

Dans l'hypothèse de la linéarité des variations d'indices induites par l'effet Kerr électronique et l'alignement avec l'éclairement, le rapport de signal mesuré entre le délai 0 et un transitoire d'alignement devrait être constant.

Une série de mesures utilisant la technique de polarisation 2D a été effectuée sur la molécule de CO_2 (figure 4.25). Cette molécule présente l'avantage d'avoir un faible alignement intrapulse à température ambiante (*cf.* figure 2.4). Les contributions Kerr instantanées et rotationnelles retardées sont alors bien séparées. Les images obtenues par la technique de polarisation 2D du délai 0 sont présentées sur la figure 4.25 pour différentes énergies. Sur ces images, l'impulsion pompe se propage de droite à gauche, ce qui implique que l'axe des délais temporels est orienté de gauche à droite. La tache observée sur la droite de chaque image (à des positions y positives) correspond à la contribution rotationnelle du signal. Celle observée sur la gauche (où $y \approx 0$) correspond à la réponse instantanée. En comparant ces graphiques on peut noter une apparition brutale et bien délimitée d'un signal au délai 0. Cette contribution devient très rapidement prédominante par rapport à la réponse rotationnelle. La différence de non-linéarité entre l'alignement et l'effet instantané justifie la nécessité de considérer les termes Kerr d'ordres élevés. Sur l'image *(b)*, l'amplitude des signaux est à peu près équivalente sur la ligne centrale. En revanche, on peut noter une nette différence de taille du signal selon l'axe vertical. Ce

18. Pour plus de clarté, la lettre r est ajoutée en exposant pour distinguer la contribution rotationnelle de la variation de l'indice de réfraction total.

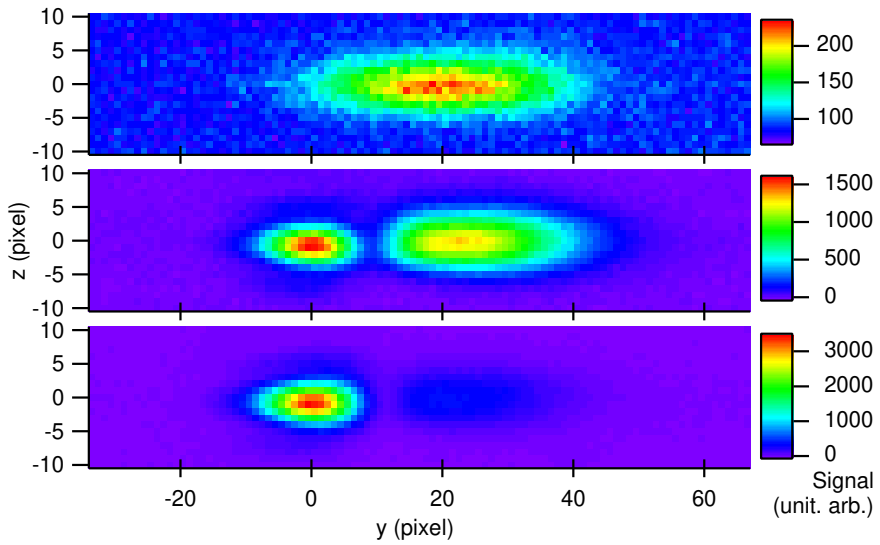

Fig. 4.25: Étude en éclairement du délai 0 par la technique de polarisation 2D dans une atmosphère de CO_2 à température ambiante. L'éclairement crête expérimental est de *(a)* I_{p_0} = 20 TW.cm^{-2}, *(b)* 60 TW.cm^{-2} et *(c)* 80 TW.cm^{-2}.

rétrécissement est la signature d'une non-linéarité plus importante de l'effet Kerr électronique par rapport à l'alignement (*cf.* figure 4.9). Les termes d'ordres élevés du développement Kerr sont donc à considérer pour expliquer ces observations.

Une mise en évidence plus complète de cet effet peut être réalisée avec les molécules de l'air où l'alignement intrapulse des molécules d'azote et d'oxygène n'est pas négligeable (*cf.* figure 2.4). Les deux contributions sont alors superposées en présence de l'impulsion pompe. La figure 4.26 est réalisée dans l'air à un délai nul entre les impulsions pompe et sonde avec un éclairement pompe où les maximas des contributions instantanées et retardées sont équivalentes. On peut noter sur la ligne horizontale centrale (graphique *(b)*), un fort et étroit pic de signal lié à l'effet instantané suivi de la réponse rotationnelle. Lorsque l'on observe les lignes éloignées de l'axe du faisceau (soumis à des éclairements plus faibles *cf.* graphiques *(a)* et *(c)*), on remarque que l'effet instantané chute rapidement comparé à la réponse rotationnelle. Cet élément indique une nette différence de non-linéarité entre les deux contributions. Ces deux réponses (graphiques *(a)* à *(c)*) sont parfaitement résolues et la position du minimum de signal entre les deux pics se déplace vers les délais négatifs. Ces minimums de signaux à différents délais d'interaction pompe-sonde dessinent un arc très distinctement visible sur l'image de la figure 4.26. Ces éléments sont la signature d'une compensation de signal entre les deux contributions de signe

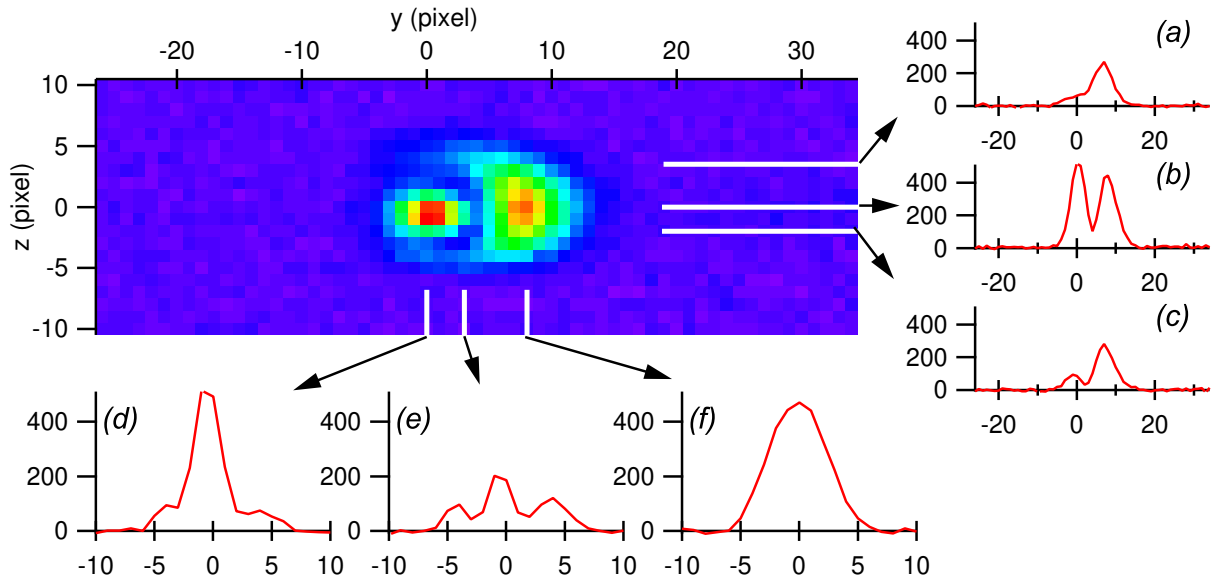

Fig. 4.26: Observation par la technique de polarisation 2D au délai 0 dans l'air à température ambiante pour un éclairement crête de ≈ 50 TW.cm^{-2}.

opposé.

Les coupes verticales de l'image confirment cette observation. Pour des délais postérieurs à la durée d'impulsion (graphique *(f)*), on observe un signal dépendant quadratiquement du degré d'alignement seul. La forme du signal mesuré en présence du champ pompe (graphiques *(d)* et *(e)*) est quant à elle différente, elle ne peut plus être considérée comme Gaussienne, elle est produite par la superposition de deux Gaussiennes d'amplitude et de largeur différentes. Le signal périphérique est justifié par l'alignement et l'effet Kerr instantané n_2 tandis que le signal central possède des contributions de signe opposé, de plus forte amplitude et de non-linéarité supérieure à l'alignement.

c) L'effet Kerr dans le signal de polarisation 1D

L'étude complète et la détermination des coefficients des termes du développement de l'effet Kerr sont réalisées avec la technique de polarisation 1D. Cette technique en détection hétérodyne est la plus adaptée à la mesure de cette contribution car elle permet de comparer la variation d'indice au délai 0 à la réponse rotationnelle sans être perturbée par l'ionisation. Le fait d'utiliser la détection hétérodyne pure élimine tous signaux qui ne sont pas issus d'une biréfringence. Toutes éventuelles fluorescences ou rotations de polarisation de l'impulsion sonde sont éliminées

lors de la soustraction des deux graphiques (*cf.* équation 3.17). De plus la détection hétérodyne permet de conserver le signe des variations d'indices. Le signe de la variation d'indice au délai 0 est défini comparativement au signe de la contribution rotationnelle. Une série de mesures effectuées en détection hétérodyne utilisant des valeurs $P > 0$ et $P < 0$ sur la molécule d'azote à température ambiante est présentée sur la figure 4.27 pour différents éclairements. En champ

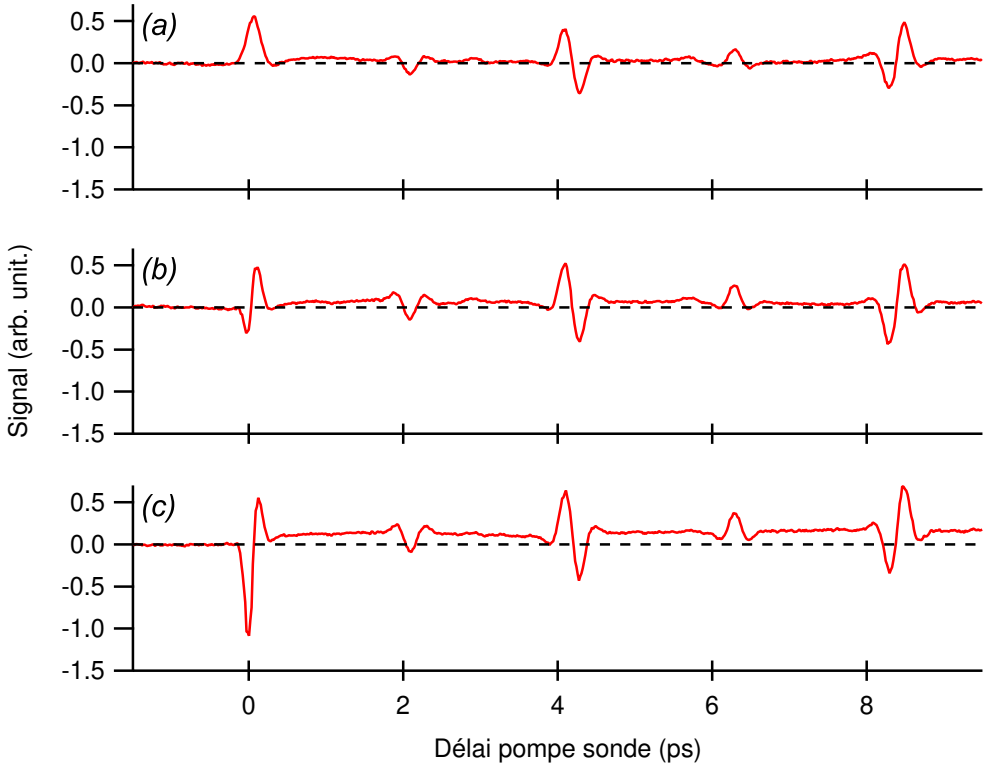

Fig. 4.27: Courbes obtenues en détection hétérodyne pure dans l'azote à température ambiante par la technique de polarisation 1D pour des éclairements effectifs de I_{eff} = *(a)* 22 TW.cm^{-2}, *(b)* 42 TW.cm^{-2} et *(c)* 49 TW.cm^{-2}.

faible (graphique *(a)*) le pic de signal aux alentours du délai 0 est supérieur aux autres transitoires d'alignements post-impulsion car il est favorisé par un effet électronique instantané globalement positif. En champ moyen (figure *(b)*), il apparaît avant la réponse rotationnelle une contribution négative au signal qui est très localisée temporellement. Pour des éclairements légèrement plus élevés (graphique *(c)*) cette contribution devient rapidement importante par rapport à la réponse rotationnelle.

Pour s'assurer que l'effet observé n'est pas purement moléculaire, des expériences ont été réalisées dans l'argon en utilisant la même technique. La dépendance en l'éclairement de l'effet

Kerr dans l'argon est présentée sur la figure 4.28. Afin de déterminer le signe de la contribution

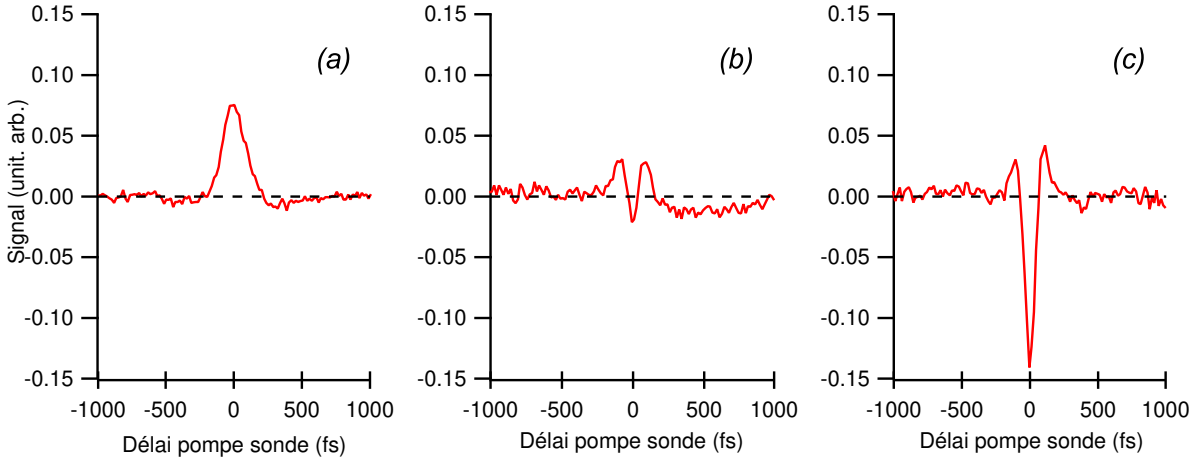

Fig. 4.28: Courbes obtenues en détection hétérodyne pure dans l'argon à température ambiante pour des éclairements effectifs de I_{eff} = *(a)* 18 TW.cm^{-2}, *(b)* 24 TW.cm^{-2} et *(c)* 30 TW.cm^{-2}.

observée, les composantes P (équation 3.17) des courbes partiellement hétérodynées ont été étalonnées au préalable à partir du signal obtenu dans l'air placé dans les mêmes conditions expérimentales. En champ faible (graphique *(a)*), la réponse Kerr instantanée est globalement positive. Lorsque l'éclairement est plus important (graphique *(b)*), il apparaît une contribution négative au centre du profil temporel de l'impulsion, là où l'éclairement est le plus élevé. Enfin pour des éclairements légèrement plus intenses ($\approx +30\%$, figure *(c)*), la réponse instantanée est presque totalement négative. Le caractère globalement négatif de l'indice Kerr en champ intense est observé pour tous les gaz considérés dans notre étude. Afin d'interpréter nos observations, les termes d'ordres supérieurs de l'effet Kerr ont dû être considérés.

Pour déterminer les valeurs des termes supérieurs du développement de l'effet Kerr, plusieurs séries de mesures en détection hétérodyne pure à différents éclairements ont été réalisées dans l'azote, l'oxygène et l'argon. La pression a été ajustée aux alentours de $\approx$ 100 mbar pour limiter les effets liés à la propagation pouvant entraîner une éventuelle distorsion du profil spatio-temporel. L'association des signaux collectés à différents éclairements permet de résoudre le signal en éclairement et en temps. Les signaux obtenus par cette méthode sont représentés en trois dimensions sur la figure 4.29*(a)*. La composante post-impulsionnelle est calculée à partir de l'équation 3.18. Ce premier ajustement permet de fixer les paramètres expérimentaux indépendamment du signal mesuré au délai 0. Une seconde étape d'ajuste-

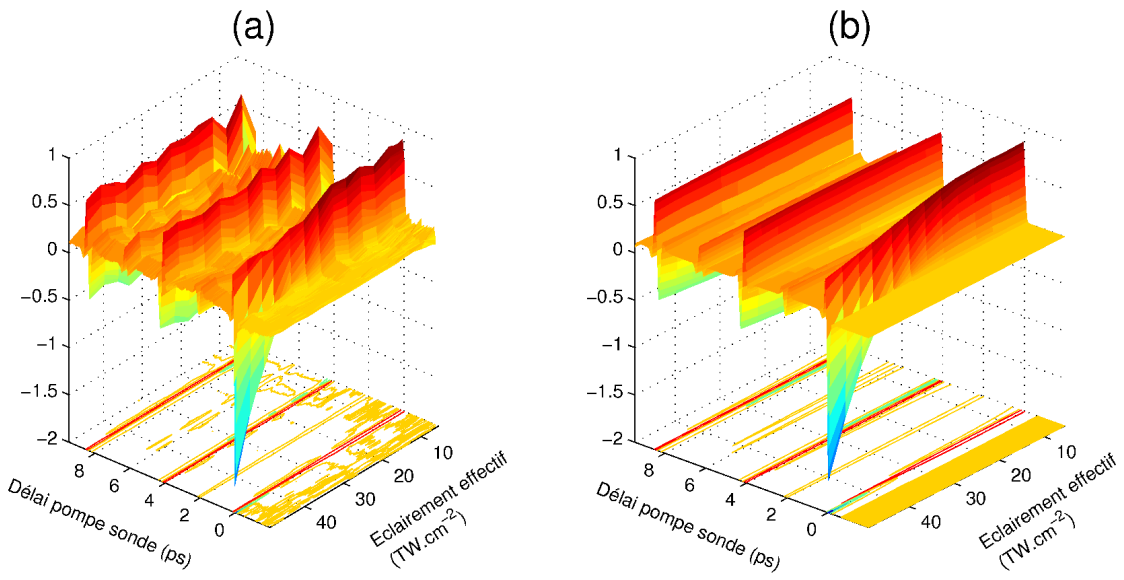

Fig. 4.29: Signal expérimental *(a)* obtenu dans 100 mbar d'azote à température ambiante par la technique de polarisation 1D en détection hétérodyne pure en fonction de l'éclairement et du délai d'interaction pompe-sonde et *(b)* l'ajustement numérique correspondant. Pour plus de lisibilité, les graphiques sont normalisés sur l'amplitude du signal d'alignement.

ment est alors réalisée avec n_4, n_6, n_8 et n_{10} pour seuls paramètres [19]. Pour chaque ordre du développement de effet Kerr, des coefficients sont appliqués aux termes à ajuster pour prendre en compte la biréfringence qu'ils produisent (*cf.* équation 4.42)

$$\Delta n_{bir}^{K} = \frac{2}{3}n_2 I + \frac{4}{5}n_4 I^2 + \frac{6}{7}n_6 I^3 + \frac{8}{9}n_8 I^4 + \frac{10}{11}n_{10} I^5. \tag{4.48}$$

Le facteur 4/5 est issu de travaux théoriques [150]. Ce facteur ainsi que les suivants sont retrouvés en appliquant le modèle décrit dans le livre de Boyd [108] dans le chapitre 1.4.

Chaque série de mesure est alors analysée à l'aide de la procédure d'ajustement incluant la dépendance en éclairement. L'ajustement complet [20] est présenté sur la figure 4.29*(b)*. Quelques traces de la série de mesure par le programme d'ajustement de la surface sont présentées sur la figure 4.30. On peut noter le bon accord entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales. L'analyse des données requiert la considération des termes Kerr jusqu'à l'ordre n_8 pour l'azote et de l'oxygène.

Dans le cas de l'argon, l'éclairement et les variations d'indices absolues sont calibrées en

19. La valeur de n_2 est définie en champ faible. Il est ici considéré comme un paramètre fixé.

20. Le programme d'ajustement multidimensionnel a spécialement été développé, dans le cadre de cette thèse, pour pouvoir ajuster les données expérimentales tout en limitant les corrélations entre les paramètres.

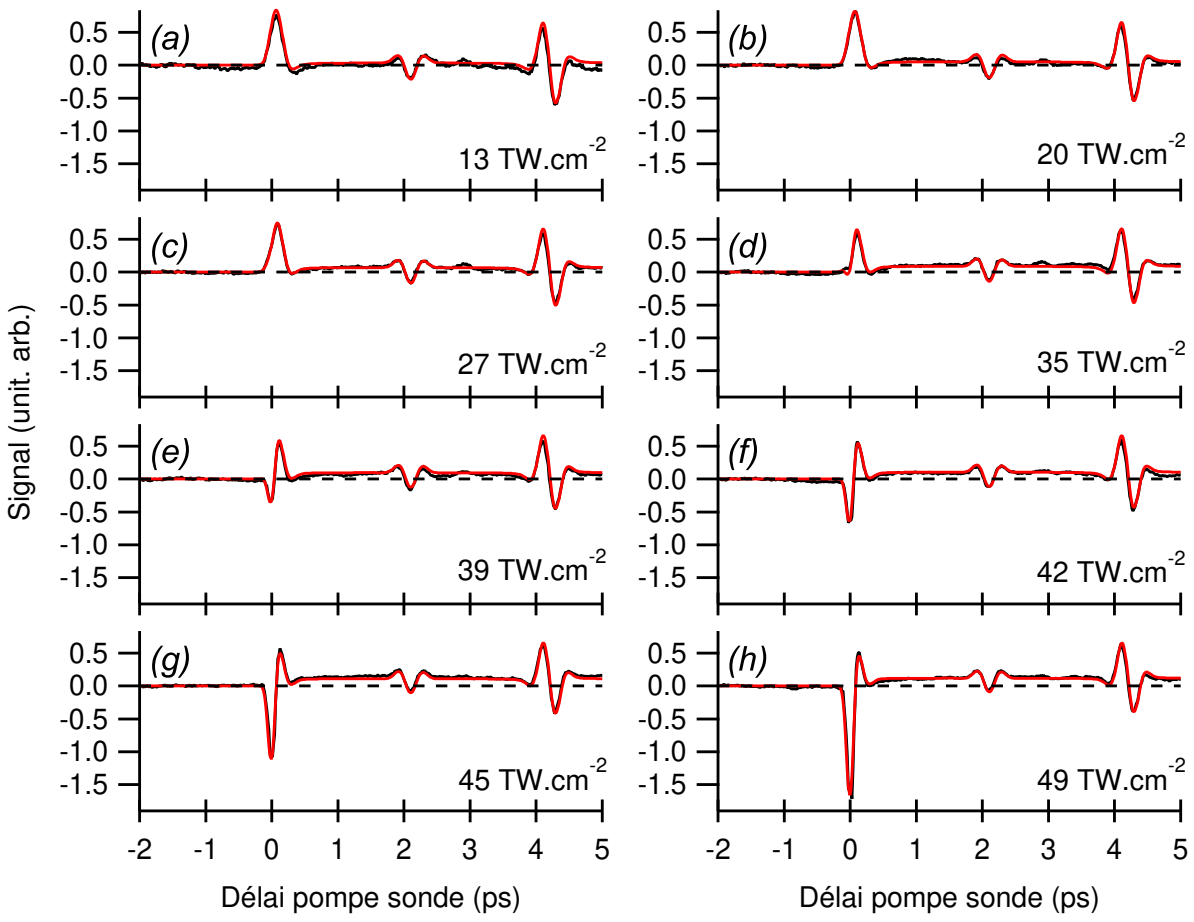

Fig. 4.30: Ajustement des signaux présentés sur la figure 4.29 à différents éclairements. Les courbes théoriques sont présentées sur les courbes expérimentales de chaque graphique. Ces dernières sont très bien recouvertes en raison d'un rapport signal sur bruit satisfaisant.

comparant le signal avec une série de mesures effectuées dans un gaz moléculaire de référence placé dans les mêmes conditions. Une illustration de l'ajustement de l'effet Kerr dans l'argon est présentée sur la figure 4.31. On peut noter le très bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales. L'ajustement numérique requiert la considération du développement Kerr jusqu'au terme n_{10}. Les valeurs obtenues par l'ajustement dans l'argon sont relativement plus précises que celle obtenues dans les gaz moléculaires car la réponse Kerr instantanée n'est pas superposée à une réponse rotationnelle. En revanche, la réalisation expérimentale est plus délicate car il faut s'assurer que les conditions expérimentales n'évoluent pas lorsque l'on passe du gaz de référence à celui étudié.

Une visualisation récapitulative des ajustements bidimensionnels des mesures réalisées dans

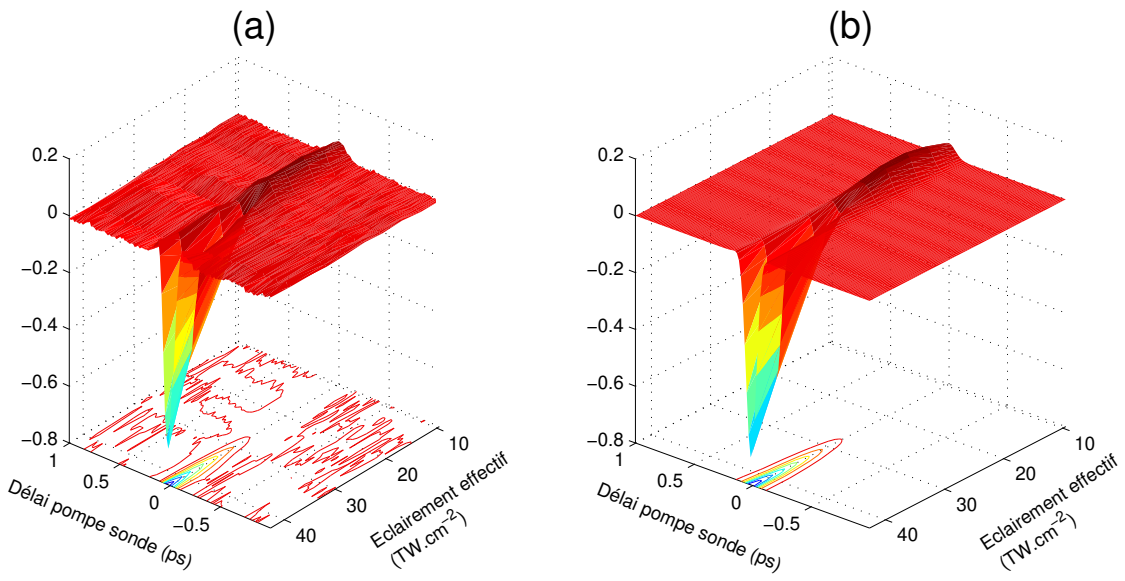

Fig. 4.31: Mesure expérimentale de l'effet Kerr dans 0,1 atmosphère d'argon à température ambiante *(a)* avec son ajustement correspondant *(b)*.

l'oxygène, l'azote et l'argon est présenté dans la figure 4.32 L'ajustement 2D est un outil indispensable à la détermination des valeurs des indices Kerr hautement non-linéaire car il permet de prendre simultanément en compte les dépendances énergétiques et temporelles du signal observé.

Les coefficients du développement de l'effet Kerr électronique déterminés par la technique de polarisation 1D sont présentés dans le tableau 4.4. À partir de ces valeurs il est possible

indice	n_2	n_4	n_6	n_8	n_{10}
\	10^{-19}cm^2/W	10^{-33}cm^4/W^2	10^{-46}cm^6/W^3	10^{-59}cm^8/W^4	10^{-74}cm^{10}/W^5
Espèce	10^{-7}cm^2/TW	10^{-9}cm^4/TW^2	10^{-10}cm^6/TW^3	10^{-11}cm^8/TW^4	10^{-14}cm^{10}/TW^5
N_2	2,2 ± 0,4	-0,16 ± 0,08	0,56 ± 0,06	-2,2 ± 0,2	-
O_2	3,2 ± 0,7	-1,55 ± 0,16	1,9 ± 0,2	-10,5± 0,7	-
air	2,4 ± 0,6	-0,45 ± 0,09	0,84 ± 0,09	-4,0 ± 0,3	-
Ar	2,0 ± 0,2	-0,11 ± 0,3	1,6 ± 0,2	-8,6 ± 0,5	0,53 ± 0,03

Tab. 4.4: Valeurs des termes d'ordres élevés du développement de l'effet Kerr à une atmosphère.

de tracer les variations d'indices en absolues en fonction de l'éclairement pour les quatre gaz considérés. Ces variations d'indices sont tracées sur la figure 4.33. Toutes ces courbes ont un comportement similaire. La variation d'indice Kerr augmente pour les faibles éclairements, elle

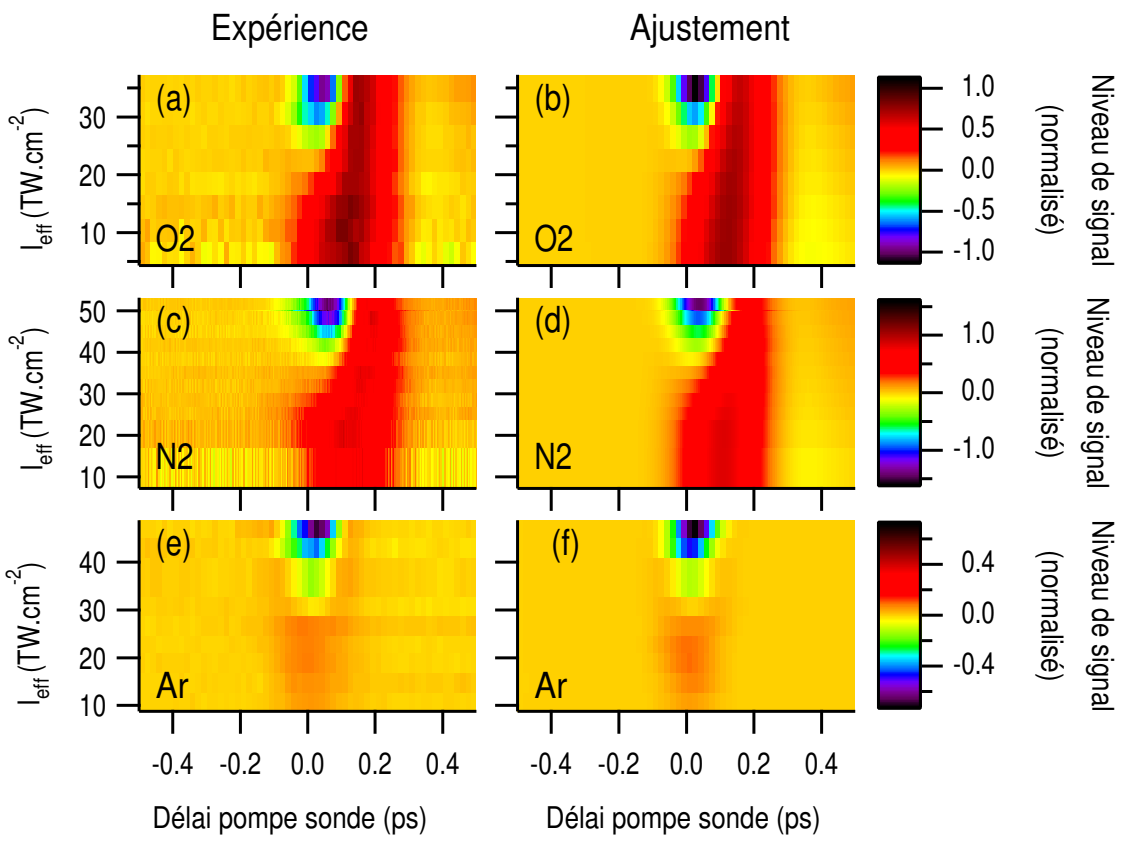

Fig. 4.32: Mesures et ajustements 2D effectués respectivement dans O_2 (*(a)* et *(b)*), N_2 (*(c)* et *(d)*) et Ar (*(e)* et *(f)*) présentant respectivement, la mesure expérimentale et l'ajustement numérique.

atteint un maximum, puis chute brutalement en passant en dessous de la valeur de l'indice linéaire n_0 du gaz.

À partir de la mesure de la biréfringence, les indices hautement non-linéaires des gaz ont ainsi pu être déterminés. L'utilisation de la biréfringence permet de s'affranchir de l'influence du plasma dans les signaux expérimentaux. Toutes les valeurs déterminées ainsi que l'éclairement expérimental (*cf.* annexe C) sont calibrés par la mesure du degré d'alignement. Ces mesures représentent la première détermination expérimentale des indices hautement non-linéaires de gaz. La mesure de la réponse électronique de l'effet Kerr pour des éclairements plus élevés peut être réalisée en jet moléculaire pour contourner les problèmes de propagation dans les gaz lors de la focalisation.

La considération des termes d'ordres élevés apporte des corrections pour tous les phénomènes dépendant de l'effet Kerr électronique. La modélisation de phénomènes comme l'automo-

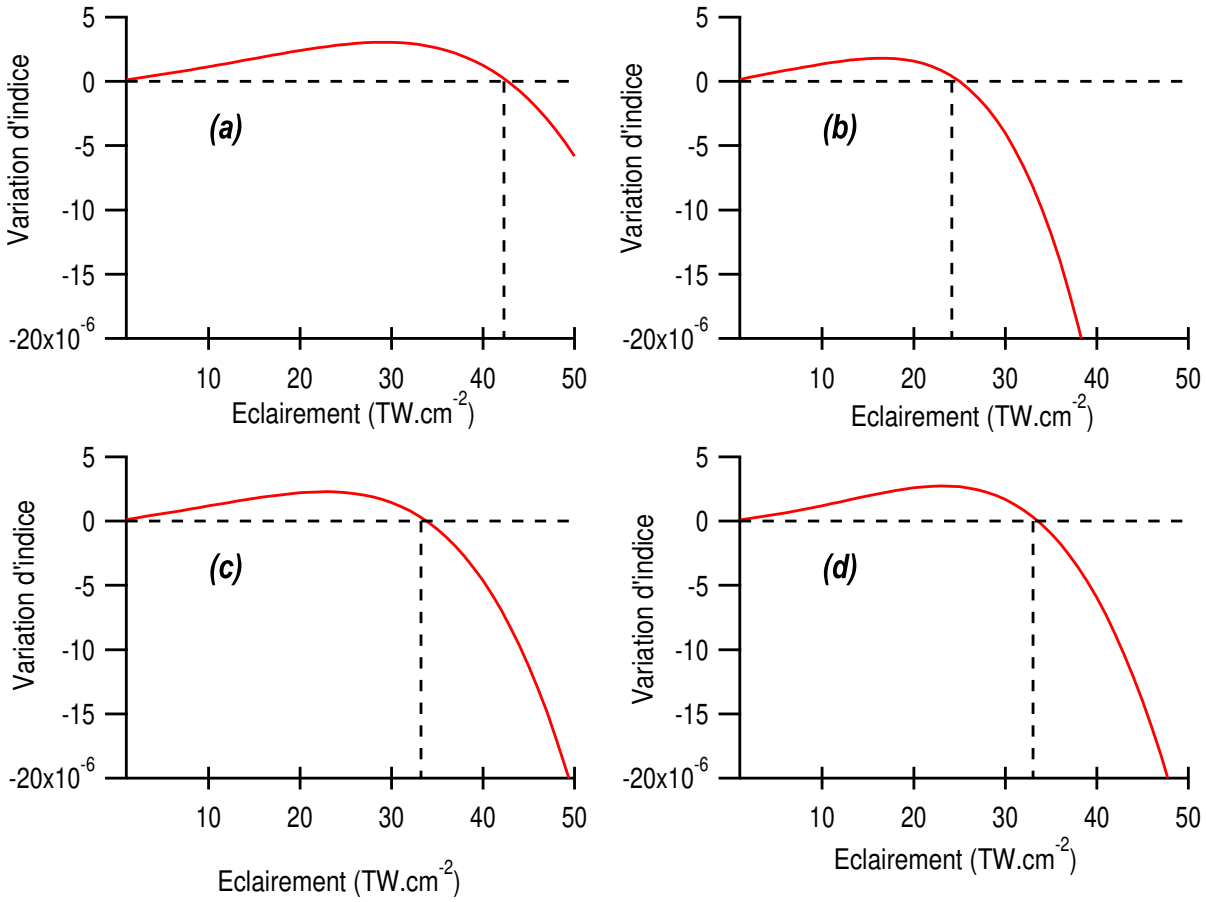

Fig. 4.33: Variation d'indice Kerr à une atmosphère en fonction de l'éclairement pour *(a)* la molécule d'azote, *(b)* la molécule d'oxygène, *(c)* l'air, *(d)* l'argon.

dulation de phase ainsi que l'autofocalisation doit tenir compte de ces termes lorsque les éclairements atteints sont suffisamment importants. Un exemple de l'influence de ces termes sur la modélisation du processus de filamentation est présenté dans le prochain paragraphe.

4.4 Impact de la mesure de l'effet Kerr sur la filamentation

Le mécanisme complexe de filamentation [21] d'une l'impulsion laser dans un gaz [133] est présenté ici car il fait intervenir des phénomènes qui ont expérimentalement été mesurés dans cette thèse. Les principaux acteurs du mécanisme de filamentation sont l'effet Kerr et l'ionisation. L'utilisation de la présente mesure des probabilités d'ionisation (paragraphe 4.2) et la détermination des différents termes du développement de l'effet Kerr (paragraphe 4.3) conduisent à une interprétation modifiée du phénomène. Pour simplifier l'explication, on ad-

21. Aussi appelé d'autoguidage de la lumière intense.

mettra dans un premier temps que seuls ces deux phénomènes interviennent dans ce mécanisme.

Jusqu'à une certaine limite en éclairement, la variation d'indice Kerr électronique peut être évaluée au second ordre de son développement.

$$n(\vec{r}, y) = n_0 + n^K(\vec{r}, y), \tag{4.49}$$

$$\text{avec} \quad \Delta n^K(\vec{r}, y) = n_2 I(\vec{r}, y). \tag{4.50}$$

La valeur de l'indice non-linéaire des gaz n_2 est positif pour les gaz considérés dans cette thèse (*cf.* tableau 4.3). Plus l'éclairement est élevé, plus l'indice instantané est important. Le caractère Gaussien du profil spatial de l'impulsion induit un indice de réfraction plus important au centre qu'à la périphérie. Une telle distribution de l'indice est assimilable à une focale non-linéaire convergente. Le profil d'indice instantané modifie le front d'onde de l'impulsion. Cette

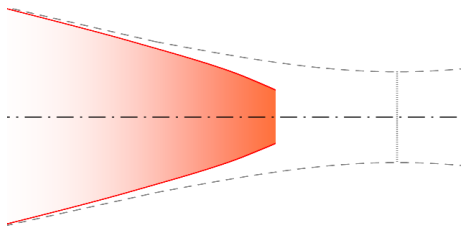

Fig. 4.34: Autofocalisation d'une impulsion intense. Les traits en pointillés délimitent le rayon de l'impulsion aux alentour du point focal lorsque cette dernière respecte les règles de l'optique Gaussienne. Les traits pleins correspondent au rayon du faisceau, lorsqu'il s'autofocalise.

dernière s'autofocalise (*i.e.* se focalise par l'effet de son action propre sur le milieu) comme présenté sur la figure 4.34. Le faisceau se focalise d'avantage par rapport à ce qui est prédit par l'optique Gaussienne.

Les éclairements atteints, lors de cette concentration spatiale de l'énergie lumineuse, engendrent d'autres effets. Le gaz commence, par exemple, à s'ioniser de manière significative. Le plasma, produit par l'ionisation, induit lui aussi un gradient d'indice, mais de signe négatif, donc divergent (équation 4.8). L'ionisation étant un effet non-linéaire d'ordre $\kappa > 1$, il produit une variation d'indice à un instant t_0 donné comme suit (*cf.* équation 4.7) :

$$\Delta n_{pl}(t_0) \propto 1 - e^{-\int_{-\infty}^{t_0} \omega_i(I(t))dt}. \tag{4.51}$$

La relaxation du plasma étant lente par rapport à la durée d'impulsion [139,141], il est possible de la négliger et de considérer que la densité d'électron à un instant donné est constituée

par l'accumulation des électrons produits depuis le début de l'interaction avec le profil de l'impulsion. La non-linéarité $\kappa > 1$ implique une variation d'indice spatialement plus étroite que celle produite par l'effet Kerr (définit par l'équation 4.50). Pour des variations d'indices de même amplitude mais de signe opposé, la focale non-linéaire prépondérante est produite par la contribution qui a le profil spatial le plus étroit et donc des variations d'indices plus importantes.

D'une manière simplifiée, le mécanisme de filamentation a été, jusqu'alors, modélisé par la focalisation de l'impulsion réalisée par l'effet Kerr d'ordre 2. Quand l'impulsion atteint un éclairement suffisamment important, elle se défocalise à cause de l'ionisation. Ensuite, l'impulsion moins intense se refocalise de nouveau par effet Kerr, et ainsi de suite. La vergence du milieu est alternativement positive et négative. L'allure schématique simplifiée d'un filament est présentée sur la figure 4.35. En fonction des conditions initiales, le faisceau peut parcourir

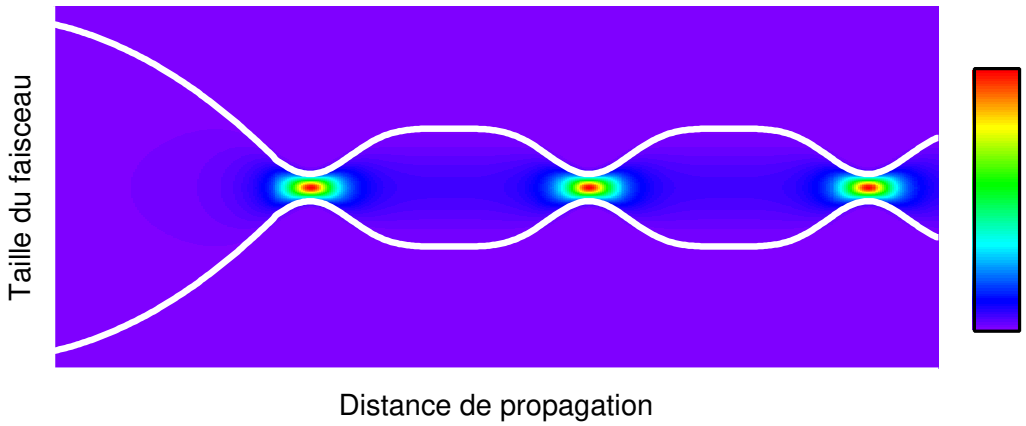

Fig. 4.35: Illustration schématique de la fluence d'un filament au cours de sa propagation.

plusieurs kilomètres en répétant ce schéma [151, 152]. La longueur maximale où l'impulsion produit un filament est néanmoins limitée car les propriétés de cette dernière évoluent au cours de sa propagation.

La présente mesure des différents termes du développement de l'effet Kerr a une influence directe sur le mécanisme de filamentation. En effet, les différents graphiques de la figure 4.33 montrent l'apparition d'une composante négative de l'indice de réfraction dont l'origine est purement liée à l'effet Kerr électronique. Cet effet peut conduire à l'autofocalisation ou à l'autodéfocalisation de l'impulsion en fonction de la valeur de l'éclairement. L'effet Kerr électronique pourrait, à lui seul, être à l'origine de la filamentation d'une impulsion sans nécessairement l'in-

tervention de l'ionisation.

Les variations d'indices issues de la considération des termes élevés du développement de l'effet Kerr sont comparées avec celle produites par la somme entre l'effet Kerr n_2 et l'ionisation sur la figure 4.36. Sur ce graphique la contribution de l'ionisation est estimée à partir de la densité de plasma mesurée après le passage d'une impulsion de 100 fs (*cf.* paragraphes 4.2.3 et 4.2.4). On peut remarquer en premier lieu que la forme de la variation d'indice

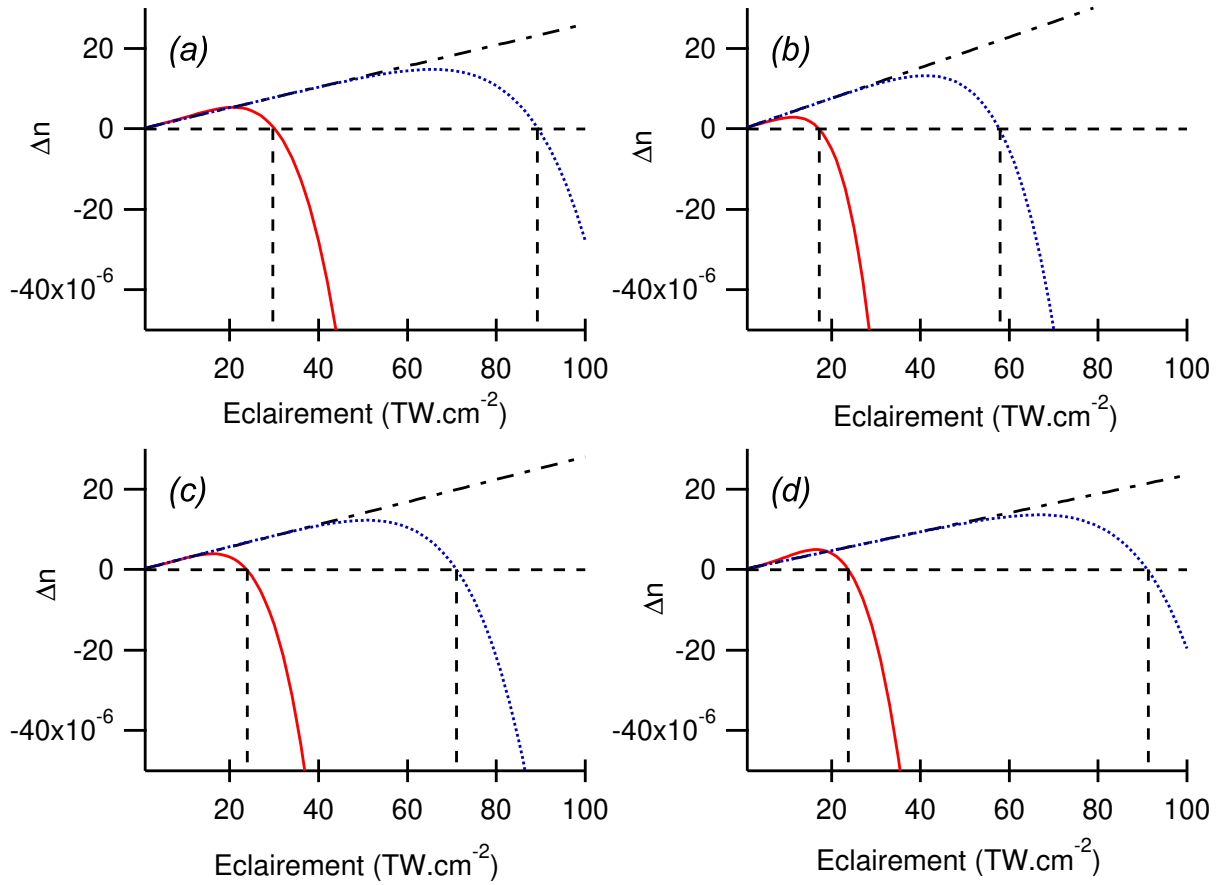

Fig. 4.36: Variations d'indices produites dans *(a)* l'azote, *(b)* l'oxygène, *(c)* l'air et *(d)* l'argon. Les traits discontinus (-·-) représentent la variation d'indice Kerr électronique lorsque cette dernière est tronquée au terme n_2, les traits pleins (-) prennent en compte tous les termes du développement de l'effet Kerr (*cf.* figure 4.33). Les courbes en pointillés ($\cdots$) représentent les variations d'indices produites par l'effet Kerr tronqué au terme n_2 et la variation d'indice produite par l'ionisation après le passage d'une impulsion de 100 fs en utilisant les résultats obtenus dans les paragraphes 4.2.3 et 4.2.4.

selon l'éclairement est d'abord positive puis négative dans les deux cas mais que l'ordre de

grandeur des éclairements et des variations d'indices atteint sont différents. L'éclairement pour lequel la variation d'indice s'annule est un paramètre clé du mécanisme de filamentation. Ce dernier est appelé "éclairement de stabilisation" (*clamping intensity*). C'est en effet autour de cette valeur qu'oscille l'éclairement du faisceau à l'intérieur du filament. L'éclairement de stabilisation est plus bas lorsque l'on considère le développement complet de l'effet Kerr comparé au modèle standard (n_2 et ionisation). En ce sens, le mécanisme d'autodéfocalisation nécessaire à la filamentation est majoritairement dû à l'effet Kerr instantané pour les gaz présentés sur la figure 4.36.

En fonction du rapport entre les contributions du plasma et des termes élevés du développement Kerr électronique, il peut apparaître plusieurs mécanismes pour justifier la filamentation dans les gaz. Le premier cas défini la filamentation comme un équilibre des variations d'indices entre l'effet Kerr électronique tronqué à l'ordre n_2 et l'ionisation. Ce cas a très largement été étudié de manière théorique dans la littérature [133]. À partir des mesures des termes élevés du développement de l'effet Kerr, il est possible d'imaginer un autre mécanisme où l'ionisation existe mais de manière insuffisante pour qu'elle ait un effet significatif sur l'impulsion qui l'a générée. D'une manière générale, l'interprétation du processus de filamentation doit simultanément tenir compte de la contribution Kerr instantanée et de l'ionisation. La simulation numérique du phénomène incluant les termes d'ordres élevés de l'effet Kerr est actuellement en cours en collaboration avec Pierre Béjot, Jérôme Kasparian et Jean-Pierre Wolf de l'équipe "Biophotonics Group" de l'université de Genève.

4.5 Conclusion

L'alignement moléculaire post-impulsion peut être exploité pour obtenir des informations sur la matière et le rayonnement laser. Les applications développées ici servent à obtenir des valeurs quantitatives et calibrées des probabilités d'ionisation atomiques et moléculaires, de leurs effets Kerr, voir de réaliser du diagnostic en température ou en concentration.

Ces éléments ont des intérêts divers dans plusieurs domaines. Du point de vue fondamental les mesures calibrées permettent de valider des modèles théoriques visant à simuler certains mécanismes. Les valeurs définies des probabilités d'ionisation et des effets Kerr apportent des informations sur la définition des filaments. Un débat est actuellement en cours pour définir si le plasma est un élément essentiel à la filamentation. Les valeurs définies dans ce chapitre

appuient la seconde hypothèse. Le diagnostic optique peut également être utilisé pour évaluer les conditions expérimentales (température et concentration du gaz moléculaire avec éclairement et condition de focalisation du faisceau laser) de manière tout-optique et non-intrusive.

5. CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de cette thèse, l'alignement moléculaire a été utilisé comme outil de calibration. Les techniques optiques basées sur la modification de l'indice de réfraction possèdent un signal dépendant de différentes contributions. L'alignement moléculaire produisant une variation d'indice connue, il est possible de comparer ce dernier aux autres contributions du signal tels que l'ionisation et l'effet Kerr électronique. La mesure de ces derniers phénomènes est alors calibrée par le degré d'alignement des molécules. Les applications peuvent être regroupées selon les contributions présentes dans les différents signaux.

À partir du signal de l'alignement post-impulsionnel, deux applications ont étés proposées. La première consiste à déterminer simultanément l'éclairement et la température à partir de la forme des transitoires d'alignement. La seconde permet de mesurer rapidement la concentration d'un mélange binaire de molécules en phase gazeuse. La concentration a été définie à partir de l'amplitude relative des transitoires d'alignement des différents gaz en présence. La mesure rapide du degré d'alignement a été effectuée en utilisant la technique de polarisation FTOP. Cette technique a été adaptée durant cette thèse afin de réaliser des mesures monocoup de l'alignement post-impulsion. Cette méthode peut être utilisée comme un outil de mesure ou de contrôle pour la propagation de faisceaux.

La mesure de la biréfringence résolue en temps produit un signal sensible à l'alignement moléculaire et l'effet Kerr électronique. La valeur du premier ordre du développement de l'indice Kerr électronique des gaz (n_2) a été confirmée pour les différents constituants majoritaires de l'air (N_2, O_2 et Ar). Très peu de travaux ont été réalisés pour mesurer cette quantité en dépit de son impact dans un certain nombre de phénomènes. Les ordres supérieurs de l'effet Kerr électronique ont été évalués en utilisant des éclairements plus élevés. À notre connaissance, ces derniers n'ont jamais été mesurés dans les gaz, seul l'indice n_4 a été mesuré dans quelques liquides et solides.

Les mesures résolues en temps des variations d'indices selon un axe particulier dépendent

de l'alignement, de l'effet Kerr électronique et de l'ionisation. Il a été possible d'évaluer les probabilités d'ionisation atomiques et moléculaires calibrées par la mesure du degré d'alignement post-impulsionnel. La mesure de la non-linéarité de l'ionisation a permis de confirmer le régime d'ionisation en présence. Les résultats obtenus dans cette thèse sont compatibles avec les données disponibles dans la littérature et appuient la validité de certains modèles théoriques.

Ce travail de thèse aboutit sur plusieurs perspectives. La présente mesure des termes d'ordre élevé du développement de l'effet Kerr électronique a une influence sur tous les phénomènes dépendant de ce dernier. L'automodulation de phase et l'autofocalisation possèdent par exemple des termes correctifs en champ intense. L'inclusion des termes Kerr électroniques peut modifier l'interprétation du mécanisme de filamentation. Selon l'importance relative de l'ionisation vis-à-vis de l' effet Kerr instantané, plusieurs régimes de filaments peuvent prendre place. Il est par exemple possible d'imaginer une propagation autoguidée de la lumière par l'effet Kerr instantané sans que l'ionisation n'intervienne de manière significative. L'étude dans différents gaz est essentielle afin d'interpréter les mécanismes à l'origine de la filamentation. La technique de mesure des probabilités d'ionisation a été validée dans l'azote. Cette technique peut être appliquée à d'autres systèmes moléculaires.

Le temps de convergence d'algorithmes d'optimisation couplés à la technique de polarisation 2D peut être réduit. Les mesures seraient moins sensibles aux fluctuations liées au temps de mesure. Toujours basée sur la technique de polarisation 2D, l'utilisation d'une seconde impulsion sonde permettrait de reconstruire le profil de l'impulsion sans hypothèse. Il serait possible de produire un analyseur de profil spatial post-impulsionnel à partir de l'influence de la propagation de l'impulsion sur le milieu.

Annexe

A. MODÉLISATION DE L'IMPULSION LUMINEUSE

Les études théoriques effectuées dans cette thèse considèrent des impulsions femtosecondes spatio-temporelles Gaussiennes. L'éclairement de ces impulsions est usuellement modélisé par l'équation suivante [153] :

$$I(r,z,t) = I_0 \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)}\right]^2 e^{-2\left[\frac{r}{\omega(z)}\right]^2} e^{-4\ln 2\left[\frac{t}{\tau}\right]^2}, \tag{A.1}$$

les variables (r, z, t) correspondent respectivement aux coordonnées radiales ($r^2 = x^2 + y^2$), longitudinale et temporelle. La durée d'impulsion est définie par sa largeur à mi hauteur (*FWHM Full Width at Half Maximum*). Le rayon de ceinture ω_0 du faisceau (*waist*) est quant à lui défini comme le rayon à $1/e^2$ de l'impulsion au point de focalisation. Autour du point focal, la taille du faisceau $\omega(z)$ évolue (*cf.* figure A.1) selon les règles de l'optique Gaussienne [153]

$$\omega^2(z) = \omega_0^2(1 + (z/z_r)^2), \tag{A.2}$$

avec z_r la distance de Rayleigh qui décrit la distance entre le point focal à la position où le faisceau s'est élargit d'un facteur $\sqrt{2}$.

$$z_r = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \tag{A.3}$$

avec λ la longueur d'onde du laser. À la distance $z = z_r$ du point de focalisation, l'éclairement est divisé par un facteur 2.

La figure A.2 présente l'évolution de la distance de Rayleigh pour des rayons de ceintures couramment utilisés dans cette thèse. Une focalisation sur plusieurs dizaines de microns implique une distance de Rayleigh de l'ordre de quelques millimètres.

Le paramètre confocal $b = 2z_r$ (*cf.* figure A.1) représente la longueur à l'intérieur de laquelle l'éclairement de l'impulsion ne varie que d'un facteur 2 aux alentours du point focal.

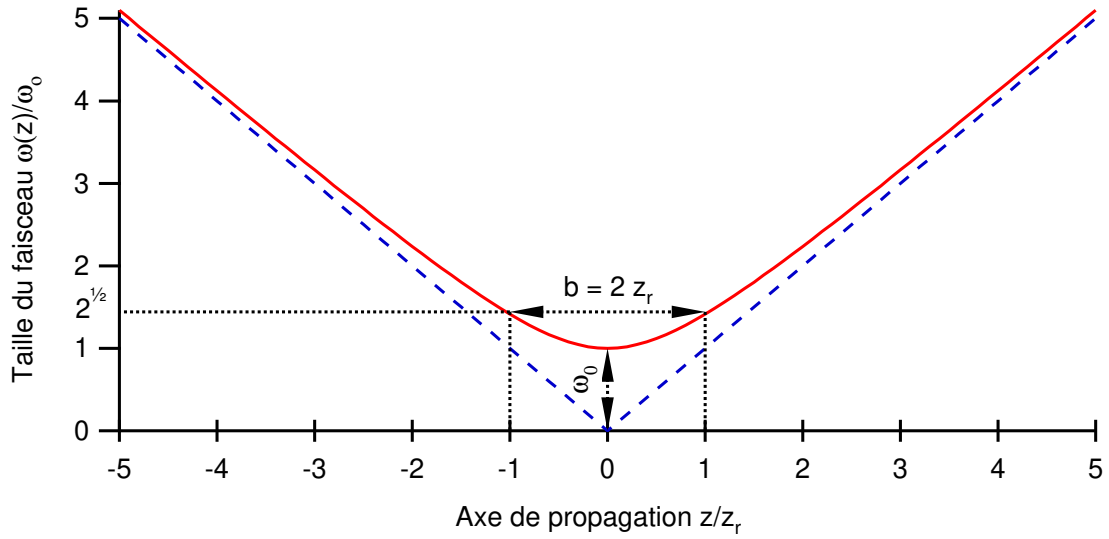

Fig. A.1: Illustration de la focalisation d'un faisceau Gaussien (trait plein). Ses asymptotes (en trait discontinu) représentent la prédiction de la focalisation selon les lois de l'optique géométrique.

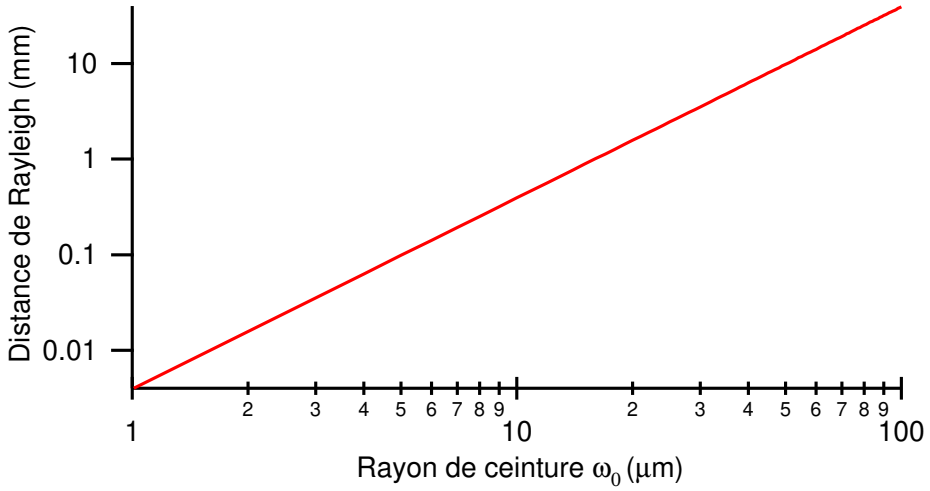

Fig. A.2: Évolution de la distance de Rayleigh à $\lambda = 800$ nm en fonction du rayon de ceinture.

B. CHAÎNE LASER FEMTOSECONDE

Les expériences présentées dans cette thèse utilisent deux chaînes laser différentes. La première est située dans le laboratoire d'accueil au sein de l'Université de Bourgogne (UB - Dijon) dans l'équipe "Processus Femtosecondes et Lasers intenses" (PFL) de l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB), la deuxième à la "Foundation for Research & Technology - Hellas" (FORTH) "Institut of Electronic Structure and Laser" (IESL) dans l'équipe "Coherent, strong field and attosecond physics".

Caractèristiques	UB	IESL FORTH
Durée d'impulsion (FWHM)	100 fs	50 fs
Largeur spectrale (FWHM)	13 nm	25 nm
Energie par impulsion	1 mJ	150 mJ
Longueur d'onde centrale	800 nm	800 nm
Fréquence de répétition	1 KHz	10 Hz
Rayon du faisceau en sortie	$\approx$ 4 mm	$\approx$ 25 mm

Tab. B.1: Caractéristiques des chaînes laser femtosecondes de l'Université de Bourgogne (UB) et de l'IESL FORTH.

Bien que ces deux systèmes lasers ne soient pas les mêmes, ils s'appuient tout les deux sur la même technologie. Les principes utilisés sont décrit dans la référence [2]. Les cristaux laser utilisés pour générer et amplifier les impulsions sont des titanes saphirs (Ti^{3+} :Al_2O3). Des ions titanes placés dans une matrice de saphir produisent un effet laser dans une large bande spectrale du proche infrarouge. La largeur spectrale d'émission est utilisée pour générer des impulsions ultracourtes par bloquage de modes. Les impulsions sont étirées, amplifiées puis recomprimées (CPA *Chirp Pulse Amplification* [6]) pour obtenir des puissances supérieures au seul de dommage des cristaux lasers. Différents amplificateurs (régénératif, multipassage, et en nœud papillon) se succèdent pour augmenter les énergies des impulsions.

C. CALIBRATION DE L'ÉCLAIREMENT SUR LE DEGRÉ D'ALIGNEMENT DES MOLÉCULES

Les éclairements laser élevés (de l'ordre de 1-100 TW.cm^{-2}) sont difficilement mesurables directement. En effet, les éclairements considérés dans cette thèse sont bien souvent supérieurs au seuil de dommage des matériaux. Une première méthode d'évaluation de l'éclairement consiste à mesurer l'énergie E (à l'aide d'un mesureur de puissance), la durée d'impulsion τ (par un autocorrélateur), et la taille de l'impulsion focalisée ω (utilisant un analyseur de profil). Une illustration des images obtenues par le dispositif de mesure des profils spatiaux des impulsions pompe et sonde est présentée sur la figure C.1 pour des conditions expérimentales où les énergies sont fortement atténuées. Les rayons de ceinture sont déterminés à l'aide d'un

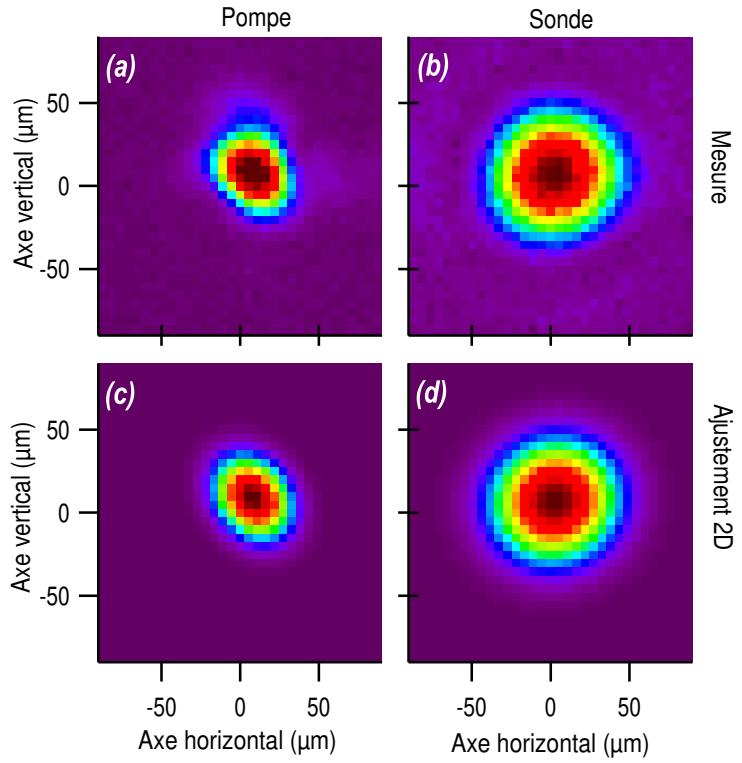

Fig. C.1: Mesure des profils spatiaux des impulsions *(a)* pompe et *(b)* sonde, et *(c)* et *(d)* leurs ajustements respectifs.

ajustement gaussien utilisant la fonctionnelle ci-dessous

$$I(x', y') = A \exp\left(-2\left(\frac{(x' - x_0)}{\omega_{x'}}\right)^2\right) \exp\left(-2\left(\frac{(y' - y_0)}{\omega_{y'}}\right)^2\right), \tag{C.1}$$

avec A un facteur d'amplitude dépendant de l'atténuation du faisceau et du temps d'intégration de la camera. Le couple (x_0, y_0) représente les coordonnées de la position centrale de la gaussienne, ($\omega_{x'}$ et $\omega_{y'}$) les rayons de ceintures défini sur le grand axe et le petit axe d'une ellipse inclinée de coordonnées (x',y'). Dans l'approximation des faisceaux Gaussiens, l'éclairement crête I_0 est donné par

$$I_0 \approx \frac{1,88E}{\pi\omega_{x'}\omega_{y'}\tau}. \tag{C.2}$$

On définit $\mathcal{R}$ le rapport entre l'éclairement et l'énergie

$$I_0 = \mathcal{R}E, \tag{C.3}$$

$$\mathcal{R} \approx \frac{1,88}{\pi\omega_{x'}\omega_{y'}\tau}. \tag{C.4}$$

Cette méthode de détermination de l'éclairement nécessite quatre mesures : l'énergie, la durée d'impulsion, les rayons de ceintures horizontaux et verticaux de l'impulsion.

Pour ne pas détériorer l'analyseur de faisceau, l'énergie de l'impulsion doit être fortement diminuée. L'éclairement du faisceau est atténué en combinant des filtres, polariseurs, lames d'onde et réfections vitreuses. Ceci perturbe le front d'onde de l'impulsion avec pour conséquence de détériorer la qualité de la focalisation. De plus, certains phénomènes comme l'autofocalisation tendent à modifier le rayon de ceinture du faisceau par rapport à la mesure en champ faible. Tous ces éléments peuvent modifier le rapport $\mathcal{R}$.

Pour étudier des effets hautement non-linéaires comme l'ionisation ou l'effet Kerr, l'éclairement doit être soigneusement défini. Pour obtenir une précision suffisante du facteur $\mathcal{R}$, ce dernier a été déduit à partir de la réponse rotationnelle de l'échantillon [1]. Les effets d'éclairements présentés dans le paragraphe 2.3.3 permettent de déduire l'éclairement effectif [2] utilisé à partir de la trace expérimentale. Un exemple de l'ajustement de l'éclairement

1. Dans le cadre de la technique de défocalisation croisée, cette méthode a été utilisée à des éclairements où le plasma peut raisonnablement être négligé.

2. La considération des profils spatiaux dans le modèle numérique de simulation de l'interaction entre les faisceaux pompe et sonde montre que le signal d'alignement produit est comparable au degré d'alignement simulé à un éclairement effectif. Le rapport entre l'éclairement effectif et l'éclairement crête dépend de l'expérience considérée (*cf.* équation 3.14, 3.29 et 3.43).

expérimental sur la forme de la réponse rotationnelle par la technique de polarisation 1D en détection hétérodyne est présenté sur la figure C.2. Sur ces graphiques, on peut noter une

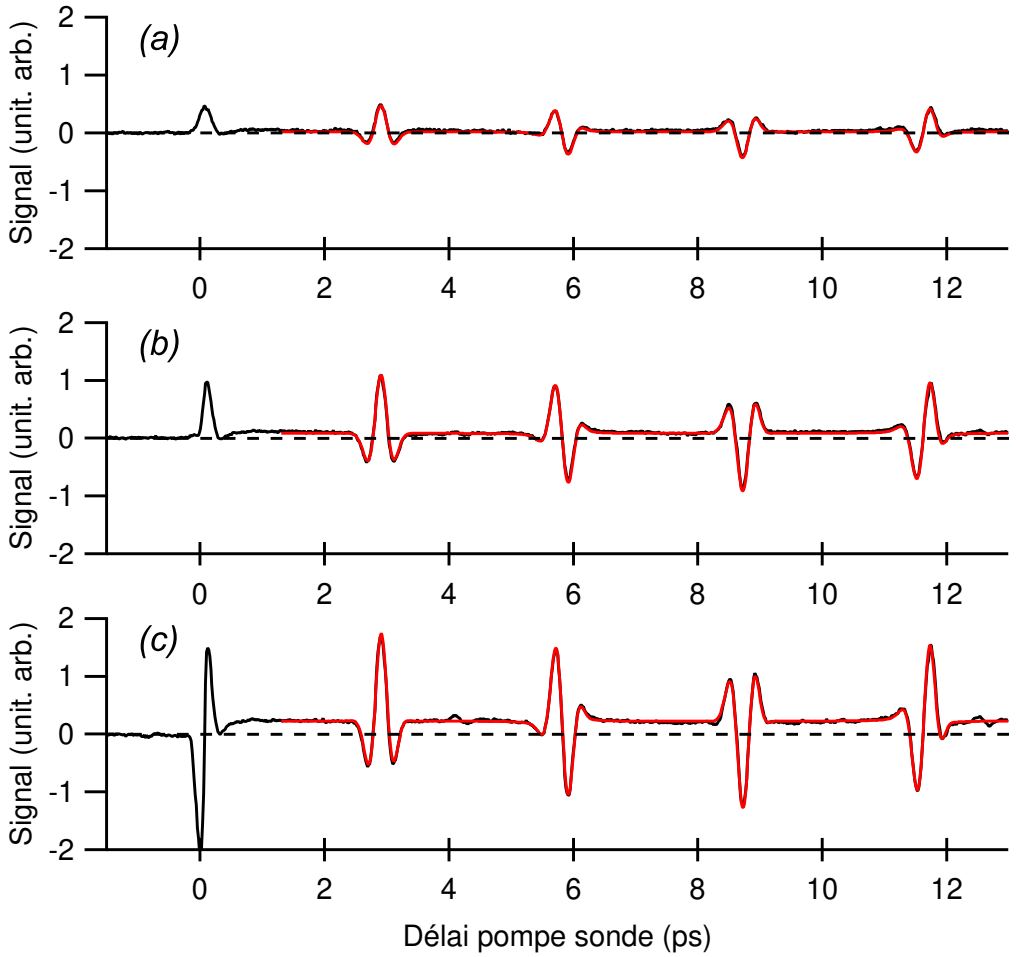

Fig. C.2: Ajustement de l'éclairement expérimental sur la forme du degré d'alignement moléculaire. Les données expérimentales ont été obtenues dans 0,1 atmosphère d'oxygène à température ambiante après interaction avec une impulsion de 100 fs. Les énergies employées sont *(a)* 30 μJ, *(b)* 60 μJ et *(c)* 100 μJ. Les courbes théoriques sont présentées en rouge sur les courbes expérimentales.

nette évolution de la forme de la réponse rotationnelle en fonction de l'éclairement. Le rapport entre l'amplitude de l'alignement permanent et l'amplitude des transitoires d'alignement est un élément clé de la détermination de l'éclairement effectif (*cf.* paragraphe 3.3). Les autres effets, comme le rapprochement des pics d'un même transitoire interviennent eux aussi dans la précision de l'ajustement numérique.

En traçant l'éclairement effectif défini à partir du degré d'alignement en fonction de l'énergie

mesurée (figure C.3), on obtient une droite passant par l'origine. Sa pente fournie une estima-

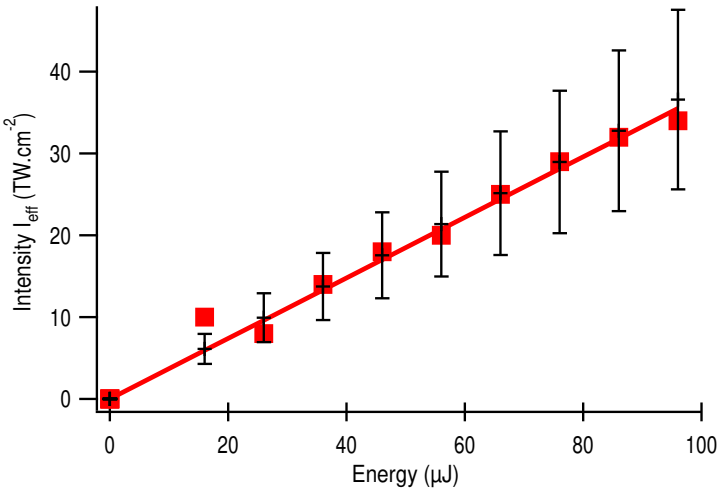

Fig. C.3: (•) Étallonage de l'éclairement en fonction de l'énergie de l'impulsion laser produit par les courbes de la figure C.2. — Ajustement linéaire des mesures définies à partir de l'alignement. (+) Estimation de l'intensité calculée à partir de la mesure de l'énergie, de la surface et de la durée d'impulsion.

tion précise du coefficient $\mathcal{R}$. Le seul paramètre présent dans cette technique est le rapport d'anisotropie de polarisabilité de la molécule étudiée. Il est à noter le très bon accord entre les deux méthodes de mesure. La méthode basée sur la mesure du degré d'alignement prend intrinsèquement en compte les conditions expérimentales qui produisent le signal, cependant, elle n'est précise qu'à partir d'éclairements qui produisent une modification de la forme du degré d'alignement post-impulsion. Cette dernière contrainte peut être vue comme un avantage car elle permet de calibrer précisément l'intensité effective aux fortes énergies. L'alignement moléculaire est utilisé pour déterminer l'éclairement expérimental et mesurer les phénomènes comme l'ionisation et les différents ordres de l'effet Kerr.

Cette technique de détermination de l'éclairement expérimental sur le degré d'alignement moléculaire a été employée pour toutes les expériences mises en place pour étudier des phénomènes de non-linéarité importante (*cf.* paragraphe 4.2 et 4.3). Les valeurs de $\mathcal{R}$ obtenues par la méthode de détermination des paramètres de l'impulsion, ou par la méthode calibration de l'éclairement sur le degré d'alignement, doivent se recouvrir aux incertitudes près. Ce critère doit être vérifié pour que la série de mesure soit exploitable.

D. EFFET DU VOLUME D'INTERACTION SUR LA DÉTERMINATION DES INDICES NON-LINÉAIRES

L'étude des différents termes du développement de l'effet Kerr a été réalisée dans le paragraphe 4.3. Cette étude exploite le signal produit par la technique de polarisation 1D. Tant que le degré d'alignement est linéaire avec l'éclairement, il a été montré (*cf.* équation 3.14) que l'analyse du signal d'alignement produit par cette méthode pouvait être réalisée en comparant le signal expérimental avec une simulation du degré d'alignement à un éclairement effectif. Cette astuce numérique permet de gagner un temps de calcul non négligeable. Tous les phénomènes de même non-linéarité que l'alignement présentent le même profil spatial que ce dernier. L'effet Kerr électronique tronqué à l'ordre n_2 possède alors le même profil spatial que l'alignement moléculaire en champ faible. Tous les points du volume d'interaction contribuent autant pour la composante rotationnelle que pour l'effet Kerr instantané dans le signal expérimental. Pour mesurer n_2 à partir des résultats de la technique de polarisation 1D en détection homodyne (*cf.* paragraphe 4.3.2), il suffit d'ajuster les résultats expérimentaux en utilisant une variation d'indice produite par l'effet Kerr électronique et le degré d'alignement simulés au même éclairement effectif.

$$S \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\underbrace{\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\left(\langle\cos^2\theta\rangle_{\mathit{eff}} - \frac{1}{3}\right)}_{\text{terme rotationnel}} + \underbrace{\frac{2}{3}n_2 I_{\mathit{eff}}}_{\text{terme électronique}} \right]^2 . \tag{D.1}$$

Les termes élevés du développement de l'effet Kerr ($n_{k\geqslant 4}$) ont une non-linéarité différente de celle de l'alignement, leurs profils spatiaux sont alors différents. Toutes les molécules considérées dans la zone d'interaction ne produisent pas la même proportion de contribution entre l'alignement et l'effet Kerr électronique dans le signal total. Dans l'exemple des faisceaux Gaussiens, la variation d'indice produite par le terme n_8 est plus étroite d'un facteur 2 que la variation d'indice produite par l'alignement. La figure D.1 illustre le profil spatial de la variation d'indice considérant deux effets de non-linéarités différentes. Plus la non-linéarité est importante, plus l'effet est confiné sur l'axe de l'impulsion.

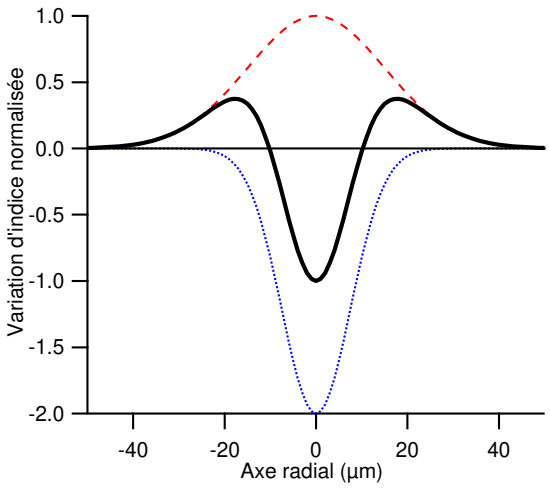

Fig. D.1: Variation d'indice spatiale totale (en trait plein) produite par une impulsion large de 30 μm dans le cas où l'on considère une non-linéarité d'ordre 4 (*cf.* $n_8 I^4$ en pointillé) deux fois plus intense qu'une non linéarité d'ordre 1 (*cf.* l'alignement en traits discontinus).

La simulation du signal expérimental doit être issue de la considération de l'effet spatial de l'interaction, incluant les profils des impulsions pompe et sonde. Ce genre de simulation nécessite un temps trop important pour qu'il puisse être recalculé pour chaque itération de la procédure d'ajustement des données expérimentales. Pour conserver un temps de calcul raisonnable, le signal produit par le volume d'interaction a été simulé numériquement en incluant la réponse rotationnelle avec chacun des termes $n_{k\geqslant 4}$ considérés séparément pour la gamme d'éclairement de travail. Ensuite, chacune de ces courbes a été justifiée par la procédure d'ajustement de la technique de polarisation 1D en détection hétérodyne pur, utilisant une équation du type

$$S \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\underbrace{\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0}\left(\langle\cos^2\theta\rangle_{eff} - \frac{1}{3}\right)}_{\text{terme rotationnel}} + \underbrace{\frac{k}{k+1} n_k^* I_{eff}^{k/2}}_{\text{terme électronique}} \right], \tag{D.2}$$

avec $k \geqslant 4$. Les termes n_k^* sont alors extrait de la procédure d'ajustement. En effectuant ces opérations pour chacun des ordres du développement de l'effet Kerr on obtient des facteurs de correction C_k. Ces différents coefficients sont énumérés dans le tableau D.1. Ces termes relient les coefficients ajustés aux coefficients réels à travers la relation

$$n_k = \frac{n_k^*}{C_k}. \tag{D.3}$$

n_i	n_4	n_6	n_8	n_{10}
C_i	1,04	1,3	1,45	2,66

Tab. D.1: Facteurs correctifs C_k (*cf.* équation D.3) à appliquer aux indices hautement non-linéaires pour prendre en compte l'effet de volume lors de l'ajustement de la trace expérimentale avec l'alignement calculé pour un éclairement effectif.

L'ajustement des courbes expérimentales est alors réalisé avec l'équation suivante

$$S \propto I_{snd}(t) \otimes \left[\underbrace{\frac{3\rho\Delta\alpha}{4\epsilon_0}\left(\langle\cos^2\theta\rangle_{\mathit{eff}} - \frac{1}{3}\right)}_{\text{terme rotationnel}} + \underbrace{\frac{2}{3}n_2 I_{\mathit{eff}} + \frac{4}{5}n_4^* I_{\mathit{eff}}^2 + \frac{6}{7}n_6^* I_{\mathit{eff}}^3 + \frac{8}{9}n_8^* I_{\mathit{eff}}^4 + \frac{10}{11}n_{10}^* I_{\mathit{eff}}^5}_{\text{termes électroniques}} \right]. \tag{D.4}$$

Les valeurs affichées dans le tableau 4.4 ont été corrigées par les coefficients du tableau D.1 pour prendre en considération les effets de volume tout en utilisant une procédure d'ajustement nécessitant un temps de calcul raisonnable.

E. PLASMA ET BIRÉFRINGENCE

Dans ce manuscrit, la biréfringence instantanée observée par la technique de polarisation a été exclusivement attribuée à l'effet Kerr . Pour modéliser l'observation expérimentale, l'effet Kerr usuellement défini par $n_2 I$, a dû être étendu à des ordres supérieurs. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'ionisation produit elle aussi une variation d'indice. Cette dernière peut influer sur le signal expérimental seulement si elle est biréfringente. Cette annexe vérifie que le plasma ne peut pas être à l'origine de cette biréfringence instantanée. L'influence du plasma sur la biréfringence est étudiée suivant que les impulsions pompe et sonde se recouvrent temporellement ou pas.

Une variation graduelle de l'indice selon un axe particulier de l'espace peut être mesurée par la technique de défocalisation croisée. La variation d'indice liée au plasma est alors mise en évidence par cette méthode (*cf.* paragraphe 4.2). Après le passage de l'impulsion, l'amplitude de la contribution du plasma dans le signal ne semble pas avoir de dépendance angulaire. Dans cette hypothèse, un très bon accord a été obtenu lors de l'évaluation de la densité d'électron calibrée par la mesure du degré d'alignement post-impulsionel (*cf.* figure 4.14). Par ailleurs le signal post impulsionnel produit par les techniques de polarisations [74, 75] ne semble pas être sensibles à cette présence de plasma. Quelque soit l'éclairement employé, les signaux se modélisent parfaitement à partir de la biréfringence des molécules alignées combinée avec les biréfringences statiques extérieurs lorsqu'elles existent. Ce dernier résultat est confirmé en régime de filamentation [154]. Les plasmas produits dans nos conditions expérimentales ne présentent pas de biréfringences significatives en champ libre.

De manière intrapulse, on peut imaginer que certains mécanismes liés au plasma peuvent influencer le signal de biréfringence. L'ionisation par l'impulsion laser est une étape a considérer dans chacun de ces mécanismes. Leurs non-linéarités associées sont nécessairement supérieures ou égale à celle de l'ionisation. Dans notre gamme de travail, la non-linéarité mesurée de l'effet instantané est de 4 dans l'azote et l'oxygène et 5 pour l'argon [1] en champ intense alors que

1. La non-linéarité d'un polynôme possédant plus de 2 termes non nuls n'est pas constante avec l'intensité.

leurs non-linéarités d'ionisation sont respectivement de $(7,5 \pm 0,5)$ pour l'azote et l'argon et de 6,5 pour l'oxygène [135, 155, 156]. Cette différence de non-linéarité est mise en évidence lors de l'ajustement des données expérimentales de la technique de polarisation en détection hétérodyne pure. À titre d'exemple, les données de l'argon ont été ajustées selon deux modèles (figure E.1), le premier (ligne 1) utilise le développement de l'effet Kerr ($\Delta n = \sum_{j=1}^{4} n_{2\times j} I^j$) et le second (ligne 2) utilise un modèle dépendant de l'ionisation ($n_2 I + \alpha I^7$ avec $\alpha < 0$ un paramètre libre). Quelque soit l'éclairement, le modèle utilisant l'effet Kerr est en bon

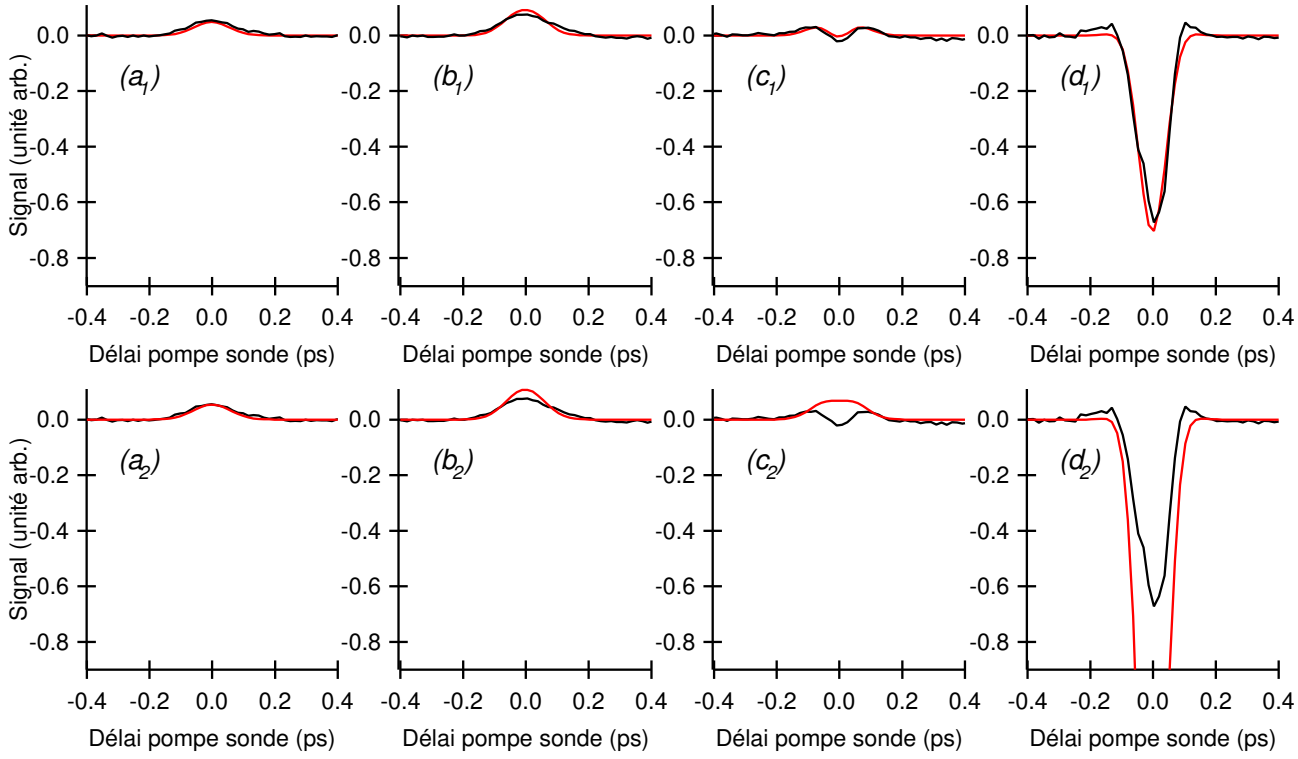

Fig. E.1: Ajustement des courbes réalisées dans 100 mbar d'argon après le passage d'une impulsion de 100 fs par la technique de polarisation 1D (*cf.* figure 4.31). Les graphiques *(a)* à *(d)* ont été réalisés respectivement à des éclairements effectifs de 10, 23, 30 et 46 TW.cm^{-2}. Les ajustements numériques (en rouge) correspondent au cas où *(1)* on considère le développement complet de l'effet Kerr *(2)* on considère une dépendance liée à l'ionisation.

accord avec les observations expérimentales. En revanche le second modèle présente un profond désaccord. Dans le second cas, l'ionisation produit une contribution négligeable en champ faible (graphiques (a_2) et (b_2)) et apparaît brutalement en champ plus intense (graphiques (c_2) et

La non-linéarité annoncée ici est celle de l'ordre mesuré le plus élevé.

(d_2)). La modélisation utilisée dans ces ajustements suppose une biréfringence instantanée du plasma. Cette dernière étant reliée instantanément au taux d'ionisation $\omega(t)$. En considérant un effet qui dépend de la densité d'électron [2] $\rho(t)$ le désaccord est encore plus prononcé. En effet, comme la distribution d'électron n'est pas symétrique autour du profil temporel de l'impulsion, le signal observé devrait être asymétrique. Dans l'argon (dépourvue de réponse rotationnelle), on peut remarquer que le profil temporel du signal est toujours symétrique (figure E.1). Cette asymétrie serait attendue dans le cas où l'on observerait de l'effet Kerr dans le plasma par exemple. Une évaluation de la susceptibilité ionique des atomes et des molécules a été réalisée par Sprangle à partir de leurs potentiels d'ionisations [157]. Dans le cas de l'azote, l'oxygène et l'argon, la susceptibilité des ions est inférieure à 20% de celle des neutres respectivement. De plus, dans notre configuration expérimentale, la probabilité d'ionisation n'excède pas 1% (*cf.* figure 4.14). L'effet Kerr du plasma ne contribue pas à plus de $2\,{}^{0}/_{00}$ du signal total ce qui est négligeable dans notre cas.

Compte tenu de ce qui précède, on peut estimer que les effets dûs au plasma sont négligeables dans les mesures de biréfringence.

2. On rappel que la densité d'électron accumulée sous l'impulsion est donnée par $\rho(t) \propto \int_{-\infty}^{t} \omega(t')dt'$.

F. REMERCIMENTS

Et voilà, c'est dans le train qui m'amène l'aéroport (*via quelques escales*) pour m'envoler en post-doc que j'écris ces remerciements (soit, plus qu'au dernier moment). Pleins de bonnes choses me viennent en même temps à l'esprit, mais essayons de structurer un peu tout ça.

Mes premiers remerciements vont mes directeurs de thèse, Olivier Faucher et Edouard Hertz. Je remercie Olivier pour sa rigueur scientifique, son souci du détail aussi bien dans les résultats de manip que dans les rédactions, ainsi que son exigence sur la clarté d'expression. Je le remercie aussi de m'avoir offert l'opportunité de travailler en collaboration avec l'équipe de Dimitri Charalambidis l'IESL FORTH située sur la magnifique le de Crète. Je veux remercier Edouard pour l'immense enthousiasme déployé au cours de ma thèse. Il m'a énormément apporté et m'a donné le courage de faire les choses jusqu'au bout.

Un grand merci, tous les membres de l'équipe PFL : Arnaud qui est un exemple en tant qu'exprimentateur, un théoricien remarquable et surtout un excellent ami. Bruno qui a une intuition remarquable et un sens physique époustouflant. Vincent avec qui on a fait un petit morceau de thèse ensemble. Et tous les autres : Fredéric, Franck, Thomas et bonne thèse aux nouveaux.

Encore un grand merci à Jean-Pierre Wolf, Jérôme Kasparian et Pierre Béjot. La collaboration que nous avons démarrée est vraiment très productive et fructueuse, j'espère que ce sujet prometteur continuera aussi bien qu'il a commencé.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues de thèse. En particulier Jérôme, Benoît et Kamal avec qui on a eu une superbe dynamique de bureau. Un grand merci l'ATCPB et tous ses membres : Alexandre, Anne-Laure, Arnaud, Yulia, Coraline, Aurélien, Bertrand, Souad, Vahé et Jonathan.

Je tiens remercier toutes les autres personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au laboratoire. En premiers lieux Stéphane, Bernard et Robert pour toutes les infos, en tous genre, que vous m'avez donnés. Guy, Philippe, Olivier, Jean-Paul, Claudine, Michel, Christophe, Stéphane,

Jean-Marc, Dédé, (une pensée pour Marcel) de m'avoir accueilli aussi bien, et même encouragé tout au long de cette thèse. Merci Jean-Marie Bilbault et Dominique Micollet pour m'avoir permis de réaliser des enseignements dans les meilleures conditions qu'il puisse exister. Un merci à Lionel et Candice et aux gens de l'experimentarium qui font de ce programme un évènement important de la région.

Un grand remerciement a mes trois grands amis de longue date David, Etienne et Nicolas. Je souhaite rajouter Gérard Audirac et Guy Chapalain qui sont respectivement luthier et guitaristes remarquables.

Enfin Merci à ma famille ! A mes parents, Yves et Mireille, qui m'ont toujours permis de faire les études que je voulais, même si elles se sont dessinées au fur et à mesure. Merci à mon frère Jérôme et ma sœur Géraldine ainsi qu'à leurs petites familles qui s'agrandit. A mes grands-mères Odette, et Jacqueline en ayant une chaleureuse pensée à mes grands-pères.

Bibliographie

[1] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti :sapphire laser. *Optics Letters*, 16(1) :42–4, 1991.

[2] Claude Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments.* Springer, 2004.

[3] M. E. Fermann, A. Galvanauskas, and G. Sucha. *Ultrafast lasers.* Marcel Dekker Inc, 2003.

[4] P. Hannaford. *Femtosecond Laser Spectroscopy.* springer, 2005.

[5] Steven T. Cundiff and Jun Ye. Colloquium : Femtosecond optical frequency combs. *Rev. Mod. Phys.*, 75(1) :325–342, 2003.

[6] Gerard A. Mourou, Toshiki Tajima, and Sergei V. Bulanov. Optics in the relativistic regime. *Reviews of Modern Physics*, 78(2) :309, 2006.

[7] C. Guo, M. Li, J. P. Nibarger, and G. N. Gibson. Single and double ionization of diatomic molecules in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 58(6) :R4271–R4274, 1998.

[8] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 66(3) :033402, 2002.

[9] A.M. Perelomov, V.S. Popov, and M.V. Terent'ev. Ionization of atoms in an alternating electric field. *Soviet physics JETP*, 23(5) :924–934, 1966.

[10] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and V.P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating. *Soviet physics JETP*, 64(6) :1191–1194, 1986.

[11] A. Talebpour, C. Y. Chien, and S. L. Chin. The effects of dissociative recombination in multiphoton ionization of O_2. *Journal of Physics B Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(18) :L677–80, 1996.

[12] A. Talebpour, J. Yang, and S. L. Chin. Semi-empirical model for the rate of tunnel ionization of N_2 and O_2 molecule in an intense Ti :sapphire laser pulse. *Optics Communications*, 163(1-3) :29–32, 1999.

[13] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13) :1994–1997, 1993.

[14] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L'Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49(3) :2117–2132, 1994.

[15] R. Kienberger, M. Hentschel, M. Uiberacker, C. Spielmann, M. Kitzler, A. Scrinzi, M. Wieland, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Steering attosecond electron wave packets with light. *Science-*, 297(5584) :1144–1148, 2002.

[16] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Auge, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522) :1689–1692, 2001.

[17] R. López-Martens, J. Mauritsson, P. Johnsson, A. L'Huillier, O. Tcherbakoff, A. Zaïr, E. Mével, and E. Constant. Time-resolved ellipticity gating of high-order harmonic emission. *Phys. Rev. A*, 69(5) :053811, 2004.

[18] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond metrology. *Nature-*, 414(6863) :509–513, 2001.

[19] Anne L'Huillier and Ph. Balcou. High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser. *Phys. Rev. Lett.*, 70(6) :774–777, 1993.

[20] T. Kanai, S. Minemoto, and H. Sakai. Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules. *Nature*, 435(7041) :470–474, 2005.

[21] B. Shan, X. M. Tong, Z. X. Zhao, Z. H. Chang, and C. D. Lin. High-order harmonic cutoff extension of the O_2 molecule due to ionization suppression. *Physical-Review-A (R)*, 66(6) :061401, 2002.

[22] R. Velotta, N. Hay, M. B. Mason, M. Castillejo, and J. P. Marangos. High-order harmonic generation in aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 87(18) :183901, 2001.

[23] S. Chelkowski, P. B. Corkum, and A. D. Bandrauk. Femtosecond coulomb explosion imaging of vibrational wave functions. *Phys. Rev. Lett.*, 82(17) :3416–3419, Apr 1999.

[24] Ph. Hering and C. Cornaggia. Coulomb explosion of N_2 and CO_2 using linearly and circularly polarized femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. A*, 59(4) :2836–2843, 1999.

[25] Haizhen Ren, Ri Ma, Jianxin Chen, Xia Li, Hong Yang, and Qihuang Gong. Field ionization and coulomb explosion of CO in an intense femtosecond laser field. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 36(11) :2179–2188, 2003.

[26] H. Stapelfeldt, E. Constant, and P. B. Corkum. Wave packet structure and dynamics measured by coulomb explosion. *Phys. Rev. Lett.*, 74(19) :3780–3783, 1995.

[27] Szczepan Chelkowski, Tao Zuo, Osman Atabek, and André D. Bandrauk. Dissociation, ionization, and coulomb explosion of H_2^+ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent schrödinger equation. *Phys. Rev. A*, 52(4) :2977–2983, Oct 1995.

[28] I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Alignment-dependent strong field ionization of molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23) :233003, 2003.

[29] F. Roşcă-Pruna and M. J. J. Vrakking. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2. *Phys. Rev. Lett.*, 87(15) :153902, 2001.

[30] 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. *Phys. Rev. A*, 68(2) :023406, 2003.

[31] Jakob Juul Larsen, Kasper Hald, Nis Bjerre, Henrik Stapelfeldt, and Tamar Seideman. Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 85(12) :2470–2473, 2000.

[32] Esben Skovsen, Mette Machholm, Tine Ejdrup, Jan Thøgersen, and Henrik Stapelfeldt. Imaging and control of interfering wave packets in a dissociating molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 89(13) :133004, 2002.

[33] D. Goswami. Optical pulse shaping approaches to coherent control. *Physics-Reports-Review-Section-of-Physics-Letters*, 374(6) :385–481, 2003.

[34] M. Renard. *Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brève mises en forme*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2004.

[35] C. Lupulescu. *Femtosecond Analysis and Feedback Control of Molecular Processes in Organometallic and Alkaline Systems*. PhD thesis, Freien Universität Berlin, 2004.

[36] Warren S. Warren, Herschel Rabitz, and Mohammed Dahleh. Coherent control of quantum dynamics : The dream is alive. *science*, 259(5101) :1581–1589, 1993.

[37] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *science*, 282(5390) :919–922, 1998.

[38] Richard S. Judson and Herschel Rabitz. Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 68(10) :1500–1503, 1992.

[39] Sharly Fleischer, I. Sh. Averbukh, and Yehiam Prior. Isotope-selective laser molecular alignment. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 74(4) :041403, 2006.

[40] Xavier Solinas Jean-Louis Martin Emmanuel Beaurepaire Jennifer P Ogilvie, Delphine Débarre and Manuel Joffre. Use of coherent control for selective two-photon fluorescence microscopy in live organisms. *Optics Express*, 14(2) :759, 2006.

[41] 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.

[42] M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 69(4) :043401, 2004.

[43] Sang-Hyun Lim, Allison G. Caster, and Stephen R. Leone. Single-pulse phase-control interferometric coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(4) :041803, 2005.

[44] H. Stapelfeldt and T. Seideman. Colloquium : aligning molecules with strong laser pulses. *Reviews of Modern Physics*, 75(2) :543–57, 2003.

[45] Bretislav Friedrich and Dudley Herschbach. Alignment and trapping of molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 74(23) :4623–4626, 1995.

[46] M. Rodriguez, M. Gupta, B. Friedrich, and J. Ortigoso. Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field. *Journal of Chemical Physics*, 110(8) :3870–5, 1999.

[47] 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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 75(3) :031403, 2007.

[48] S. Guérin, A. Rouzée, and E. Hertz. Ultimate field-free molecular alignment by combined adiabatic-impulsive field design. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 77(4) :041404, 2008.

[49] 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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(2) :023420, 2005.

[50] 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(6) :063005, 2005.

[51] Jonathan G. Underwood, Michael Spanner, Misha Yu. Ivanov, Jeff Mottershead, Benjamin J. Sussman, and Albert Stolow. Switched wave packets : A route to nonperturbative quantum control. *Phys. Rev. Lett.*, 90(22) :223001, 2003.

[52] M. Spanner. *Field-Free Alignment and Strong Field Control of Molecular Rotors.* PhD thesis, University of Waterloo, 2004.

[53] M. D. Poulsen. *Alignment of molecules induced by long and short laser pulses.* PhD thesis, Department of Chemistry University of Aarhus, 2005.

[54] T. Seideman and E. Hamilton. Nonadiabatic alignment by intense pulses. concepts, theory, and directions. *Advances in atomic, molecular and optical physics*, 52 :289–329, 2006.

[55] Edward Hamilton, Tamar Seideman, Tine Ejdrup, Mikael D. Poulsen, Christer Z. Bisgaard, Simon S. Viftrup, and Henrik Stapelfeldt. Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(4) :043402, 2005.

[56] Lotte Holmegaard, Simon S. Viftrup, Vinod Kumarappan, Christer Z. Bisgaard, Henrik Stapelfeldt, Edward Hamilton, and Tamar Seideman. Control of rotational wave-packet dynamics in asymmetric top molecules. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 75(5) :051403, 2007.

[57] Emmanuel Péronne, Mikael D. Poulsen, Christer Z. Bisgaard, Henrik Stapelfeldt, and Tamar Seideman. Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules : Field-free alignment of iodobenzene. *Phys. Rev. Lett.*, 91(4) :043003, 2003.

[58] Mikael D. Poulsen, Tine Ejdrup, Henrik Stapelfeldt, Edward Hamilton, and Tamar Seideman. Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 73(3) :033405, 2006.

[59] Kevin F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, Albert Stolow, and Jonathan G. Underwood. Field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules. *Physical Review Letters*, 97(17) :173001, 2006.

[60] A. Rouzée, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. Field-free molecular alignment of asymmetric top molecules using elliptically polarized laser pulses. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 77(4) :043412, 2008.

[61] E. Peronne, M. D. Poulsen, H. Stapelfeldt, C. Z. Bisgaard, E. Hamilton, and T. Seideman. Nonadiabatic laser-induced alignment of iodobenzene molecules. *Physical Review A Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 70(6) :63410–19, 2004.

[62] A. Rouzée, S. Guérin, V. Boudon, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 73(3) :033418, 2006.

[63] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz. Molecular alignment by trains of short laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 90(21) :213001, 2003.

[64] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz. Enhanced molecular alignment by short laser pulses. *Phys. Rev. A*, 69(1) :013402, 2004.

[65] D. Pinkham and R. R. Jones. Intense laser ionization of transiently aligned CO. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(2) :023418, 2005.

[66] Christer Z. Bisgaard, Mikael D. Poulsen, Emmanuel Péronne, Simon S. Viftrup, and Henrik Stapelfeldt. Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :173004, 2004.

[67] Xu Nan, Wu Chengyin, Huang Juan, Wu Zhifeng, Liang Qingqing, Yang Hong, and Gong Qihuang. Field-free alignment of molecules at room temperature. *Optics Express.*, 14(12) :4992, 2006.

[68] 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(17) :7774–81, 1999.

[69] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, and L. Banares. Adaptive control of molecular alignment. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 73(3) :031401, 2006.

[70] S. Zamith, Z. Ansari, F. Lepine, and M. J. J. Vrakking. Single-shot measurement of revival structures in femtosecond laser-induced alignment of molecules. *Optics Letters*, 30(17) :2326–8, 2005.

[71] Y. H. Chen, S. Varma, A. York, and H. M. Milchberg. Single-shot, space- and time-resolved measurement of rotational wavepacket revivals in H_2, D_2, N_2, O_2, and N_2O. *Optics-Express*, 15(18) :11341–11357, 2007.

[72] K. Hartinger and R. A. Bartels. Single-shot measurement of ultrafast time-varying phase modulation induced by femtosecond laser pulses with arbitrary polarization. *Applied-Physics-Letters*, 92(2) :021126, 2008.

[73] V. Renard, O. Faucher, and B. Lavorel. Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross defocusing. *Optics Letters*, 30(1) :70–2, 2005.

[74] 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. *Phys. Rev. A*, 70(3) :033420, 2004.

[75] 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*, 9015(15) :153601, 2003.

[76] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. Optical gratings induced by field-free alignment of molecules. *Physical Review A Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 75(1) :13419–1–7, 2007.

[77] E. Hertz, D. Daems, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free molecular alignment induced by elliptically polarized laser pulses : Noninvasive three-dimensional characterization. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 76(4) :043423, 2007.

[78] Haruka Tanji, Shinichirou Minemoto, and Hirofumi Sakai. Three-dimensional molecular orientation with combined electrostatic and elliptically polarized laser fields. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(6) :063401, 2005.

[79] Kevin 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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 73(3) :033403, 2006.

[80] K. Zhao, L. N. Elberson, G. M. Menkir, W. T. Hill, and III. Direct measurement of dynamic alignment in strong fields. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 74(3) :033408, 2006.

[81] 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.

[82] 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(4) :043404, 2003.

[83] D. Zeidler, A. Staudte, A. B. Bardon, D. M. Villeneuve, R. Dorner, and P. B. Corkum. Controlling attosecond double ionization dynamics via molecular alignment. *Physical Review Letters*, 95(20) :203003, 2005.

[84] Takayuki Suzuki, Shinichirou Minemoto, Tsuneto Kanai, and Hirofumi Sakai. Optimal control of multiphoton ionization processes in aligned I_2 molecules with time-dependent polarization pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92(13) :133005, 2004.

[85] Domagoj PaviCic, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Direct measurement of the angular dependence of ionization for N_2, O_2, and CO_2 in intense laser fields. *Physical Review Letters*, 98(24) :243001, 2007.

[86] E. Constant, H. Stapelfeldt, and P. B. Corkum. Observation of enhanced ionization of molecular ions in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 76(22) :4140–4143, 1996.

[87] Jakob Juul Larsen, Ida Wendt-Larsen, and Henrik Stapelfeldt. Controlling the branching ratio of photodissociation using aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 83(6) :1123–1126, 1999.

[88] Akihiro Sugita, Kunihiro Suto, Masahiro Kawasaki, and Yutaka Matsumi. Controlling

the branching ratio of the photodissociation of aligned Cl_2 at 404 nm. *Chemical Physics Letters*, 340 :83–88, 2001.

[89] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 88(1) :013903, 2001.

[90] Edouard Hertz, Bruno Lavorel, Olivier Faucher, and Roland Chaux. Femtosecond polarization spectroscopy in molecular gas mixtures : Macroscopic interference and concentration measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 113(16) :6629–6633, 2000.

[91] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature-*, 432(7019) :867–871, 2004.

[92] R. Santra. Imaging molecular orbitals using photoionization. *Chemical Physics*, 329 :357–364, 2006.

[93] V. Renard. *Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durée.* PhD thesis, Université de Bourgogne, 2005.

[94] A. Rouzée. *Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde.* PhD thesis, Université de Bourgogne, 2007.

[95] F. Roşcă-Prună. *Alignment of diatomic molecules induced by intense laser fields.* PhD thesis, Institute for atomic and molecular physics (AMOLF), 2001.

[96] Zare. Angular momentum : Understanding spatial aspects in chemistry and physics. *Wiley-Interscience*, 1988.

[97] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique.* Hermann, 1998.

[98] J. M. Hollas. *High resolution spectroscopy.* Butterworth & Co Ltd, 1982.

[99] George Maroulis. Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N_2. *The Journal of Chemical Physics*, 118(6) :2673–2687, 2003.

[100] D. S. Elliott and J. F. Ward. Polarizability anisotropies of CO_2, N_2O, and OCS from measurements of the intensity-dependent refractive index in gases. *Phys. Rev. Lett.*, 46(5) :317–320, 1981.

[101] P. Neogrády, M. Medvěd, I. Černušák, and M. Urban. Benchmark calculations of some molecular properties of O_2, CN and other selected small radicals using the ROHF-CCSD(T) method. *Molecular Physics*, 100(5) :541–560, 2003.

[102] Dan Jonsson, Patrick Norman, Hans Agren, Antonio Rizzo, Sonia Coriani, and Kenneth Ruud. The cotton–mouton effect of gaseous CO_2, N_2O, OCS, and CS_2. a cubic response multiconfigurational self-consistent field study. *The Journal of Chemical Physics*, 114(19) :8372–8381, 2001.

[103] A. Chrissanthopoulos, U. Hohm, and U. Wachsmuth. Frequency-dependence of the polarizability anisotropy of CO_2 revisited. *Journal of Molecular Structure*, 526(1-3) :323 – 328, 2000.

[104] Michael A. Morrison and P. Jeffrey Hay. Molecular properties of N_2 and CO_2 as functions of nuclear geometry : Polarizabilities, quadrupole moments, and dipole moments. *The Journal of Chemical Physics*, 70(9) :4034–4043, 1979.

[105] George Maroulis. Electric (hyper)polarizability derivatives for the symmetric stretching of carbon dioxide. *Chemical Physics*, 291(1) :81 – 95, 2003.

[106] A. A. Radzig et B. M. Smirnov. *Reference data on atoms, molecules, and ions.* Springer, 1985.

[107] National Institute of Standards and Technology.

[108] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics, Third Edition.* Academic Press, 2008.

[109] J. P. Heritage, T. K. Gustafson, and C. H. Lin. Observation of coherent transient birefringence in CS_2 vapor. *Physical Review Letters*, 34(21) :1299–302, 1975.

[110] C. H. Lin, J. P. Heritage, T. K. Gustafson, R. Y. Chiao, and J. P. McTague. Birefringence arising from the reorientation of the polarizability anisotropy of molecules in collisionless gases. *Phys. Rev. A*, 13(2) :813–829, Feb 1976.

[111] J. R. Lalanne. Interaction laser molécule. *Polytechnica*, 1999.

[112] V. Loriot, R. Tehini, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Snapshot imaging of post-pulse transient molecular alignment revivals. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 78(1) :013412, 2008.

[113] M. Fujimoto, S. Aoshima, and Y. Tsuchiya. Ultrafast imaging to measure instanta-

neous intensity distributions of femtosecond optical pulses propagating in a medium. *Measurement-Science-and-Technology*, 13(11) :1698–1709, 2002.

[114] M. Hosoda, S. Aoshima, M. Fujimoto, and Y. Tsuchiya. Femtosecond snapshot imaging of propagating light itself. *Applied-Optics*, 41(12) :2308–2317, 2002.

[115] M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya. Analysis of instantaneous profiles of intense femtosecond optical pulses propagating in helium gas measured by using femtosecond time-resolved optical polarigraphy. *Physical-Review-A*, 64(3) :033813, 2001.

[116] M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya. Femtosecond time-resolved optical polarigraphy : the propagation dynamics of intense light in a medium. *Optics Letters*, 24(12) :850–2, 1999.

[117] M. Fujimoto, S. Aoshima, and Y. Tsuchiya. Multiframe observation of an intense femtosecond optical pulse propagating in air. *Optics-Letters*, 27(5) :309–311, 2002.

[118] H. Kumagai, Cho Sung Hak, K. Ishikawa, K. Midorikawa, M. Fujimoto, Aoshima Shin ichiro, and Y. Tsuchiya. Observation of the complex propagation of a femtosecond laser pulse in a dispersive transparent bulk material. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 20(3) :597–602, 2003.

[119] J.-P. Pérez. *Optique géométrique et ondulatoire*. Masson, 1995.

[120] Bruno Lavorel, Ha Tran, Edouard Hertz, Olivier Faucher, Pierre Joubert, Marcus Motzkus, Tiago Buckup, Tobias Lang, Hrvoje Skenderovi, Gregor Knopp, Paul Beaud, and Hans M. Frey. Femtosecond raman time-resolved molecular spectroscopy. *Comptes Rendus Physique*, 5(2) :215–229, 2004.

[121] H. Tran, B. Lavorel, O. Faucher, R. Saint-Loup, and P. Joubert. Temperature measurement in gas mixtures by femtosecond raman-induced polarization spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(12) :994–998, 2003.

[122] Akihisa Goban, Shinichirou Minemoto, and Hirofumi Sakai. Laser-field-free molecular orientation. *Physical Review Letters*, 101(1) :013001, 2008.

[123] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, S. Guérin, and H. R. Jauslin. Time-dependent unitary perturbation theory for intense laser-driven molecular orientation. *Phys. Rev. A*, 69(4) :043407, 2004.

[124] Claude M. Dion, Arne Keller, and Osman Atabek. Optimally controlled field-free orientation of the kicked molecule. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 72(2) :023402, 2005.

[125] Dmitry V. Zhdanov and Victor N. Zadkov. Laser-assisted control of molecular orientation at high temperatures. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, 77(1) :011401, 2008.

[126] 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(15) :153003, 2005.

[127] J H Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Reports on Progress in Physics*, 67(5) :623–665, 2004.

[128] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology.* Blackwell Science, 1997.

[129] M. J. DeWitt, E. Wells, and R. R. Jones. Ratiometric comparison of intense field ionization of atoms and diatomic molecules. *Physical-Review-Letters*, 87(15) :153001, 2001.

[130] P. N. Keldysh. Ionisation in the field of a strong eletromagnetic wave. *Soviet Physics JETP*, 20(5) :1307–1314, 1965.

[131] L. A. Lompre, G. Mainfray, C. Manus, and J. Thebault. Multiphoton ionization of rare gases by a tunable-wavelength 30-psec laser pulse at 1.06 μm. *Phys. Rev. A*, 15(4) :1604–1612, 1977.

[132] R. Guichard. *Excitation et ionisation des atomes d'hydrogène et d'hélium par des impulsions laser femtosecondes : approche théorique par des états de (Coulomb-Volkov).* PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.

[133] A. Couairon and A. Mysyrowicz. Femtosecond filamentation in transparent media. *Physics-Reports-Review-Section-of-Physics-Letters*, 441(2-4) :47–189, 2007.

[134] Z. X. Zhao, X. M. Tong, and C. D. Lin. Alignment-dependent ionization probability of molecules in a double-pulse laser field. *Phys. Rev. A*, 67(4) :043404, 2003.

[135] J. Kasparian, R. Sauerbrey, and S. L. Chin. The critical laser intensity of self-guided light filaments in air. *Applied-Physics-B-Lasers-and-Optics*, 71(6) :877–879, 2000.

[136] G. Rodriguez, C. W. Siders, C. L. Guo, and A. J. Taylor. Coherent ultrafast mi-frog spectroscopy of optical field ionization in molecular H_2, N_2, and O_2. *IEEE-Journal-of-Selected-Topics-in-Quantum-Electronics*, 7(4) :579–591, 2001.

[137] J. Muth-Böhm, A. Becker, and F. H. M. Faisal. Suppressed molecular ionization for a class of diatomics in intense femtosecond laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11) :2280–2283, 2000.

[138] M. Mlejnek, E. M. Wright, and J. V. Moloney. Femtosecond pulse propagation in argon : A pressure dependence study. *Phys. Rev. E*, 58(4) :4903–4910, 1998.

[139] S. Tzortzakis, B. Prade, M. Franco, and A. Mysyrowicz. Time-evolution of the plasma channel at the trail of a self-guided ir femtosecond laser pulse in air. *Optics-Communications*, 181(1-3) :123–127, 2000.

[140] Xin Miao Zhao, J.-C. Diels, Cai Yi Wang, and J.M. Elizondo. Femtosecond ultraviolet laser pulse induced lightning discharges in gases. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 31(3) :599–612, 1995.

[141] S. Tzortzakis, B. Prade, M. Franco, A. Mysyrowicz, S. Huller, and P. Mora. Femtosecond laser-guided electric discharge in air. *Physical-Review-E*, 64 :057401, 2001.

[142] R. W. Hellwarth, D. M. Pennington, and M. A. Henesian. Indices governing optical self-focusing and self-induced changes in the state of polarization in N_2, O_2, H_2, and Ar gases. *Phys. Rev. A*, 41(5) :2766–2777, 1990.

[143] E. T. J. Nibbering, G. Grillon, M. A. Franco, B. S. Prade, and A. Mysyrowicz. Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air, N_2 , and O_2 by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses. *Journal of Optical Sociaty of America B*, 14 :650, 1997.

[144] Zhan Chuanlang, Zhang Deqing, Zhu Daoben, Wang Duoyuan, Li Yunjing, Li Dehua, Lu Zhenzhong, Zhao Lizeng, and Nie Yuxin. Third- and fifth-order optical nonlinearities in a new stilbazolium derivative. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 19(3) :369–75, 2002.

[145] G. Boudebs, S. Cherukulappurath, H. Leblond, J. Troles, F. Smektala, and F. Sanchez. Experimental and theoretical study of higher-order nonlinearities in chalcogenide glasses. *Optics Communications*, 219(1-6) :427–33, 2003.

[146] M. J. Paz Alonso, H. Michinel, and S. Bara. Nonlinear refractive index of a glass plate used for beam transformation and its application to Z-scans. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 20(12) :2484–91, 2003.

[147] N. Aközbek, C. M. Bowden, A. Talebpour, and S. L. Chin. Femtosecond pulse propagation in air : Variational analysis. *Phys. Rev. E*, 61(4) :4540–4549, 2000.

[148] A. Couairon. Dynamics of femtosecond filamentation from saturation of self-focusing laser pulses. *Phys. Rev. A*, 68(1) :015801, 2003.

[149] R. Nuter and L. Berge. Pulse chirping and ionization of O_2 molecules for the filamentation of femtosecond laser pulses in air. *Journal-of-the-Optical-Society-of-America-B-Optical-Physics*, 23(5) :874–884, 2006.

[150] J. Arabat and J. Etchepare. Nonresonant fifth-order nonlinearities induced by ultrashort intense pulses. *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, 10(12) :2377–82, 1993.

[151] Miguel Rodriguez, Riad Bourayou, Guillaume Méjean, Jérôme Kasparian, Jin Yu, Estelle Salmon, Alexander Scholz, Bringfried Stecklum, Jochen Eislöffel, Uwe Laux, Artie P. Hatzes, Roland Sauerbrey, Ludger Wöste, and Jean-Pierre Wolf. Kilometer-range nonlinear propagation of femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. E*, 69(3) :036607, 2004.

[152] G. Mechain, D' Amico C, Y. B. Andre, S. Tzortzakis, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, A. Couairon, E. Salmon, and R. Sauerbrey. Range of plasma filaments created in air by a multi-terawatt femtosecond laser. *Optics-Communications*, 247(1-3) :171–180, 2005.

[153] C. Cornaggia and P. Hering. Nonsequential double ionization of small molecules induced by a femtosecond laser field. *Physical Review A*, 62(2) :023403, 2000.

[154] P. Béjot, Y. Petit, L. Bonacina, J. Kasparian, M. Moret, and J.-P. Wolf. Ultrafast gaseous "half-wave plate". *Optics Express*, 16(10) :7564–7570, 2008.

[155] V. Loriot, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free molecular alignment for measuring ionization probability. *Journal-of-Physics-B-Atomic-Molecular-and-Optical-Physics*, 41(1) :015604, 2008.

[156] 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. *Opt. Lett.*, 31(19) :2897–2899, 2006.

[157] P. Sprangle, E. Esarey, and B. Hafizi. Propagation and stability of intense laser pulses in partially stripped plasmas. *Phys. Rev. E*, 56 :5894, 1997.

Résumé L'intéraction entre un échantillon moléculaire gazeux et une impulsion laser ultra-brève intense conduit, après le passage de l'impulsion, à des réalignements transitoires et périodiques des molécules. Cette thèse se rapporte à la mesure et aux applications liées à cet effet. Le degré d'alignement moléculaire est déterminé à travers la variation d'indice de réfraction induite par le réarrangement des dipôles moléculaires. Une technique d'imagerie bidimensionnelle permettant de mesurer sur une base monocoup l'alignement des molécules est reportée dans ce manuscrit. L'alignement est ensuite utilisé comme un outil de mesure pour évaluer des quantités physiques, difficilement accessibles par d'autres méthodes. La "technique de défocalisation croisée" a été tout d'abord employée pour mesurer les probabilités d'ionisation de gaz atomiques et moléculaires en régime femtoseconde. La "technique de polarisation 1D" a été ensuite appliquée pour obtenir une mesure de l'indice Kerr électronique calibré à travers l'alignement moléculaire. Il a été trouvé que l'effet Kerr électronique produit une variation d'indice qui change de signe aux alentours des 30 TW.cm^{-2} pour les principaux gaz qui constituent l'atmosphère. Cet effet a été interprété de manière phénoménologique par des termes Kerr d'ordres supérieurs (de n_4 à n_{10}). L'impact important de ces résultats sur la compréhension du mécanisme de filamentation est discuté.

Mots Clé : Alignement moléculaire, impulsions ultrabrèves, cohérence rotationnelle, techniques pompe-sonde, diagnostique optique, mesure monocoup, biréfringence, mesure d'indice Kerr optique d'ordre élevé.

Resume The interaction of an intense ultrashort laser pulse with a molecular sample leads, after the end of the pulse, to molecular alignment at specific time under field-free conditions. This thesis is dedicated to the measurements and applications of this effect. The degre of alignement is determined through the variation of the refractive index induced by the rearrangement of the molecular dipoles. A two-dimensional technique allowing to measure molecular alignement on a single-shot basis is reported in this document. The alignment is then exploited in order to determine physical quantities which are usually difficult to estimate through others methods. The "cross-defocusing technique" has been first implemented to provide ionization probabilities of atomic and molecular gas in the femtosecond regime. The "1D polarization technique" has been then applied to the measurement of the electronic Kerr index calibrated through molecular alignement. It has been found that the optical Kerr effect exhibits a sign reversal around about 30 TW.cm^{-2} for the main atmospheric gases. This effect has been decribed phenomenologically by high order kerr terms (from n_4 to n_{10}). The important impact of theses results on the understanding of the filamentation mechanism is discussed.

Keywords : Molecular alignment, ultrashort pulses, rotational coherence, pump-probe experiment, optical diagnostic, single shot measurement, birefringence, measurement of high order optical Kerr effect.