



**HAL**  
open science

# Dynamique induite par champ laser femtoseconde intense : alignement moléculaire en milieu gazeux dense et effet Kerr

Thomas Vieillard

► **To cite this version:**

Thomas Vieillard. Dynamique induite par champ laser femtoseconde intense : alignement moléculaire en milieu gazeux dense et effet Kerr. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2011. Français. NNT : 2011DIJOS053 . tel-00697019

**HAL Id: tel-00697019**

**<https://theses.hal.science/tel-00697019>**

Submitted on 14 May 2012

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

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

# UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Ecole Doctorale Carnot, U.F.R. Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de  
Bourgogne,

UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne,  
Département Optique, Interaction Matière-Rayonnement,  
Equipe Processus Femtosecondes et Lasers Intenses

## Thèse

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Bourgogne**  
Discipline : physique

Par  
**Thomas VIEILLARD**

Le 24 juin 2011

### **Dynamique induite par champ laser femtoseconde intense : alignement moléculaire en milieu gazeux dense et effet Kerr**

Sous la direction de :

B. LAVOREL      Directeur de Recherche CNRS à l'université de Bourgogne      Directeur de thèse  
F. CHAUSSARD   Maître de Conférence à l'université de Bourgogne      Co-Directeur de thèse

Jury :

BLANCHET Valérie, Chargé de Recherche CNRS, LCAR (Toulouse)	Rapporteur
HARTMANN Jean-Michel, Directeur de Recherche CNRS, LISA (Paris 12)	Rapporteur
FANJOUX Gil, Professeur, Femto-st (Besançon)	Examineur
JOUBERT Pierre, Maître de conférences, UTINAM (Besançon)	Examineur
SMEKTALA Frédéric, Professeur, ICB (DIJON)	Examineur
SUGNY Dominique, Maître de conférences, ICB (Dijon)	Examineur
LAVOREL Bruno, Directeur de Recherche CNRS, ICB (Dijon)	Directeur de thèse
CHAUSSARD Frédéric, Maître de Conférence, ICB (Dijon)	Co-Directeur de thèse

### **Remerciements :**

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, Bruno Lavorel et Frédéric Chaussard, qui m'ont soutenu et guidé pendant ces quatre dernières années. Leurs compétences et leur disponibilité ne m'ont jamais fait défauts.

Je remercie également Dominique Sugny, cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans son aide, ainsi que tous les membres de l'équipe que j'ai pu côtoyer : Olivier, avec son dynamisme débordant. Edouard, dont les remarques et questions toujours constructives ont contribué à cette thèse. Vincent alias "Le Vinc'", dont la bonne humeur et le dynamisme permanent égayaient la salle de manip. Mais également Franck, Vincent, Pierre et Claire.

Une pensée également pour mes "co-bureau" : Souad, Ronald, Ziaul et Julien. Toujours dispo pour parler boulot, mais surtout présent pour passer du bon temps. Je remercie également tous les autres doctorants, réunis au sein de l'ATCPB : Kammal, Philippe, Coco, Michaël, Aurélien, Benoît, Jérôme, Ibrahim, Charles-Henri, Aladji, Jonathan, Rodolphe et tant d'autres que j'oublie certainement.

Je tiens également à remercier tous mes amis, avec une pensée particulière pour Rémi et Joris qui ont toujours été présents. Je remercie également les membres du club Aïkidojo Dijon et en particulier les membres du CA et professeurs : Stéphane, Matthieu, Anne-So, Jean-Luc et Didier qui m'ont accompagné durant cette aventure.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres de ma famille : ma mère, mes frères et soeurs, avec une pensée particulière pour Marine, partie trop tôt. Mais également mes tantes et grand mères. Je remercie également ma belle famille : Valérie, Didier et tous les autres, vous tous qui m'avez soutenue et encouragé. Bien sûr mes derniers remerciements vont à la personne qui a le plus subi cette thèse et plus généralement ces longues études, ma compagne Virginie. Je ne te remercierai jamais assez de ta patience et de ton soutien.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>I Alignement en milieu dissipatif</b>	<b>13</b>
<b>1 Alignement : cas de la molécule isolée</b>	<b>14</b>
1.1 Molécule linéaire : repères, hamiltonien et états propres . . . . .	15
1.1.1 Repères . . . . .	16
1.1.2 Hamiltonien et vecteurs propres . . . . .	16
1.2 Interaction Laser-matière . . . . .	18
1.2.1 Approximations standards . . . . .	18
1.2.2 Hamiltonien d'interaction . . . . .	18
1.3 Quantification de l'alignement . . . . .	20
1.3.1 Matrice densité . . . . .	20
1.3.2 Observable $\cos^2 \theta$ . . . . .	23
1.4 Dynamique d'alignement . . . . .	25
1.4.1 Régime adiabatique . . . . .	25
1.4.2 Régime soudain . . . . .	25
1.4.3 Régime intermédiaire . . . . .	29
1.4.4 Influence de l'éclairement . . . . .	31
<b>2 Alignement en milieu dissipatif : influence des collisions</b>	<b>35</b>

2.1	Description des systèmes ouverts . . . . .	36
2.1.1	Généralités sur les systèmes ouverts . . . . .	37
2.1.2	Matrice densité réduite . . . . .	38
2.1.3	Equation d'évolution de l'opérateur densité réduit . . . . .	40
2.1.4	<b>E</b> quation <b>M</b> aître <b>s</b> s <b>e</b> <b>Q</b> uantique . . . . .	41
2.1.5	Approximation de Markov . . . . .	43
2.1.6	Approximation séculaire : équation de Bloch . . . . .	46
2.2	Matrice de relaxation . . . . .	47
2.2.1	Nature des collisions . . . . .	47
2.2.2	Spectre de rotation : profil de raie . . . . .	49
2.2.3	Branche Raman $Q$ isotrope et taux de transfert . . . . .	53
2.2.4	Détermination de la matrice de relaxation . . . . .	54
2.2.4.1	Loi d'ajustement dynamique : ECS-(E)P . . . . .	55
2.2.4.2	Largeur de raie . . . . .	56
2.3	Dynamique d'alignement et collisions . . . . .	62
2.3.1	Alignement transitoire . . . . .	64
2.3.2	Alignement permanent . . . . .	66
<b>3</b>	<b>Méthodes de mesure de l'alignement</b>	<b>70</b>
3.1	Méthodes destructives et "tout optique" . . . . .	73
3.1.1	Méthodes destructives . . . . .	73
3.1.2	Méthodes "tout optique" . . . . .	74
3.2	Spectroscopie de polarisation : RIPS . . . . .	76
3.2.1	Principe de la mesure . . . . .	79
3.2.2	Régime de faible biréfringence : Signal homodyne et hétérodyne . . . . .	81
3.2.2.1	Signal homodyne . . . . .	81
3.2.2.2	Signal hétérodyne . . . . .	82
3.2.3	Longueur d'interaction . . . . .	82
3.2.3.1	Influence sur le signal expérimental . . . . .	83

3.2.3.2	Estimation . . . . .	85
3.3	Interprétation du signal mesuré en RIPS . . . . .	88
3.3.1	Procédure d'ajustement . . . . .	88
3.3.1.1	Eclairement et oscillateur local . . . . .	89
3.3.1.2	Effet de volume . . . . .	91
3.3.2	Résultats à 1 bar . . . . .	93
3.3.2.1	Alignement transitoire . . . . .	94
3.3.2.2	Alignement permanent . . . . .	97
3.3.3	Résultats entre 2 et 20 bar : détermination du déphasage pur . . . . .	101
3.3.3.1	Saturation de l'alignement . . . . .	103
3.3.3.2	Ajustement avec $\gamma^{(pd)}$ classique . . . . .	107
3.3.3.3	Détermination d'un $\gamma^{(pd)}$ optimum . . . . .	110
3.3.3.4	Prise en compte de la dépendance en $J$ . . . . .	112
3.4	Conclusions et perspectives . . . . .	114
 <b>II Effet Kerr optique d'Ordre élevé : HOKE</b>		<b>116</b>
 <b>4 Effet Kerr d'ordre élevé dans les gaz : observations expérimentales à 400 nm dans l'air</b>		<b>117</b>
4.1	Contexte . . . . .	118
4.2	Développement théorique de l'effet Kerr . . . . .	121
4.3	Dispersion des HOKE et modélisation du signal à 400 nm . . . . .	126
4.3.1	Dispersion des $n_{2m}$ . . . . .	126
4.3.2	Dispersion de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ . . . . .	129
4.4	Etude à 400 nm : détection synchrone . . . . .	130
4.4.1	Problématique à 400 nm . . . . .	130
4.4.2	Détection synchrone ("Lock-in") par modulation du délai pompe/sonde pour la détection de faibles signaux . . . . .	132
4.4.2.1	Principe de la mesure . . . . .	132

4.4.2.2	Observation de l'inversion dans l'air . . . . .	137
4.4.2.3	Conclusion . . . . .	143
	<b>Conclusion</b>	<b>144</b>
<b>III</b>	<b>Annexes</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Appendices du chapitre 1</b>	<b>150</b>
A.1	Éléments hors diagonaux de la matrice densité . . . . .	150
A.2	Propagation temporelle . . . . .	151
A.2.1	Interaction Laser/Matière : Approximation soudaine . . .	152
A.2.2	Opérateur "Split step" . . . . .	153
<b>B</b>	<b>Appendices du chapitre 2</b>	<b>155</b>
B.1	Taux de collisions . . . . .	155
B.2	Densité de molécules . . . . .	156
<b>C</b>	<b>Appendices du chapitre 4</b>	<b>158</b>
C.1	Implication sur la filamentation . . . . .	158
C.2	Décomposition harmonique d'un signal modulé et interprétation du signal de détection synchrone associé . . . . .	161
C.2.1	Obtention du signal . . . . .	161
C.2.2	Relation avec la dérivée du signal original . . . . .	162
	<b>Bibliographie</b>	<b>164</b>
	<b>Communication des résultats</b>	<b>186</b>

# Introduction

Le contrôle et la manipulation de molécules est une problématique fascinante qui intéresse de nombreux domaines [1–3]. En particulier, le traitement classique de l’information peut espérer trouver dans les réponses apportées à cette problématique les clefs pour faire sauter le verrou technologique auquel elle va être confrontée, à savoir l’impossibilité d’intégrer plus de transistors sur les puces électroniques du fait de leur taille devenue nanométrique (32 nm de nos jours). Le changement de paradigme nécessaire peut alors se faire en se tournant vers le traitement quantique de l’information. Les opérations logiques, classiquement basées sur la manipulation de bits, vont être réalisées au travers des propriétés quantiques que sont l’intrication et la superposition d’états. La réalisation d’ordinateur basée sur l’informatique quantique (ordinateur quantique) nécessite alors le contrôle d’objets quantiques qui subissent l’influence de leur environnement.

L’outil laser est l’instrument de prédilection pour réaliser ces manipulations. En particulier, il est possible de contrôler le mouvement des molécules et d’agir séparément sur les degrés de libertés internes (vibration) ou externes (translation et rotation). Dans ce manuscrit de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement au contrôle du mouvement de rotation des molécules au travers de l’analyse de la dynamique d’alignement moléculaire [4, 5], qui est le confinement d’un ou plusieurs axes de la molécule selon un ou plusieurs axes, fixes dans le repère du laboratoire, et de l’influence de l’environnement



extérieur à la molécule sur cette dynamique. Nous ne nous intéressons pas à l'orientation moléculaire qui consiste pour des molécules asymétriques à orienter une extrémité de la molécule dans une direction définie.

L'alignement de molécules isolées est bien connu de part son implication dans de nombreux effets. Par exemple de nombreux phénomènes dépendent de celui-ci comme certaines réactions chimiques [6, 7], qui peuvent alors être améliorées, le contrôle de l'adsorption sur des surfaces [8, 9], l'ionisation [10, 11], la photodissociation [12–14], la génération d'harmoniques [15–24] et d'impulsions attosecondes [25], mais également le contrôle de la compression d'impulsion et de l'automodulation de phase [26–28] ainsi que la séparation entre isotopes [29]. L'alignement moléculaire peut également servir d'outil de mesure et de calibration, avec un intérêt notamment pour l'étude des phénomènes en champs intenses (effet Kerr, ionisation). Nous présenterons d'ailleurs dans la deuxième partie de ce manuscrit une étude portant sur les indices Kerr d'ordre élevé. Nous pouvons également mentionner l'utilisation de l'alignement moléculaire dans la reconstruction d'orbitales moléculaires [22] et la conception de portes logiques [30–32].

De nombreuses méthodes ont été élaborées afin d'induire cette dynamique d'alignement moléculaire. Elles peuvent être basées sur l'utilisation d'un jet moléculaire [33, 34] ou d'un champ électrique statique [6, 35]. Mais dans ces cas, l'alignement induit est faible et produit dans des conditions de températures et de pressions basses. L'alignement (ou l'orientation) alors obtenu est tout aussi faible. Les méthodes auxquelles nous allons nous intéresser utilisent une impulsion lumineuse afin de créer l'alignement moléculaire. Cette conséquence de l'interaction laser/matière a été prédite pour la première fois en 1975 par Zon et Hatsnelson [36]. Elle a été démontrée expérimentalement en 1992 par Normand et al. [37]. Les champs alors utilisés étant relativement longs (30 ps), l'alignement moléculaire n'était produit qu'en présence du champ laser (alignement adiabatique). Ce n'est qu'au début des années 90 avec les travaux

théoriques de Friedrish et Herschbach [38] et de Seideman [39] qu'une description théorique complète du processus d'alignement moléculaire a été faite. Ces travaux prédisent alors qu'une impulsion laser, par interaction non résonnante avec une molécule présentant une anisotropie de polarisabilité, va aligner les molécules selon l'axe de polarisation du champ laser. Dès lors, de nombreuses études théoriques [4, 40–52] et expérimentales [37, 53–58, 58–71, 71–82] ont été réalisées. En particulier, ces travaux montrent que l'utilisation d'une impulsion femtoseconde, qui présente alors une durée petite devant la période de rotation des molécules (typiquement 0.1 ps devant quelques dizaines de picosecondes), induit un alignement après passage de l'impulsion, i.e en l'absence de champ laser. Cet alignement post-impulsionnel a été observé pour la première fois en 2001 [67]. Dès lors, de nombreuses méthodes de mesure de l'alignement post-impulsionnel ont été développées. En particulier, les méthodes de mesure "tout optique" développées dans notre équipe [83] permettent de mesurer un alignement moléculaire dans n'importe quelles conditions de pression et de température. Ces études de l'alignement post-impulsionnel ont principalement été réalisées pour des molécules linéaires [54, 58, 60–63, 69, 73] telles que le diazote ( $N_2$ ), le dioxygène ( $O_2$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), mais également pour des molécules plus complexes comme l'iodobenzène ( $C_6H_5I$ ) [70, 81] ou l'éthylène [71, 71, 72].

Cependant, ces études ont été réalisées à des pressions modérées pour lesquelles l'influence de l'environnement est négligeable. Ramakrishna et Seideman en 2005 [84] ont proposé une description théorique de l'influence des collisions sur la dynamique d'alignement moléculaire. L'influence des collisions sur la dynamique d'alignement se manifeste par des transferts de population entre états rotationnels qui ont pour conséquences d'induire la dissipation de l'alignement moléculaire post-impulsionnel, cette décroissance associée étant d'autant plus importante que la pression est grande. Ils ont également prédit [84–86] la capacité de l'alignement moléculaire à être utilisé comme outil de

mesure de la contribution élastique des collisions, contribution à laquelle nous avons difficilement accès expérimentalement. Nous ne connaissons d'ailleurs à ce jour aucune détermination expérimentale de sa valeur. Ainsi l'étude de l'alignement moléculaire en milieu gazeux dense est d'un grand intérêt pour sonder les temps de décohérence associés aux milieux dissipatifs. Cependant nous trouvons encore peu d'études théoriques qui traitent de l'alignement moléculaire en milieu dissipatif [87], et pas d'études expérimentales. Ce manuscrit de thèse, qui se décompose en deux parties, commence par l'étude de l'alignement moléculaire en milieu gazeux dense. En particulier, nous proposons de valider expérimentalement [88] les prédictions énoncées par Ramakrishna et Seideman. La deuxième partie de ce manuscrit est quant à elle consacrée à l'étude des indices Kerr hautement non linéaires, sujet introduit plus tard. Lors de l'étude de l'alignement moléculaire en milieu dense, nous nous sommes intéressés à la molécule de  $\text{CO}_2$ , seule ou en mélange avec l'argon ou l'hélium.

La modélisation des taux de transfert inélastiques, contribution principale à la décroissance de l'alignement moléculaire, est faite par des lois semi-empiriques du type ECS-(E)P. Ces lois dépendent de quelques paramètres qui doivent être ajustés sur la largeur des raies du spectre de rotation-vibration du système collisionnel étudié [89–97]. Dans un premier temps nous avons ajusté ces paramètres sur des largeurs expérimentales ou bien calculées par des modèles semi-classiques. Cependant, leur validité était seulement confirmée pour des niveaux rotationnels de faibles énergies (caractérisés par un nombre quantique  $J < 34$  ou  $60$  selon le partenaire collisionnel considéré), i.e. seulement dans des conditions de faibles éclaircissements. Nous sommes alors entrés en contact avec S.V. Ivanov, qui pouvait calculer ces largeurs de raies pour n'importe quelle valeur de  $J$  au moyen d'un modèle classique [98,99]. De plus, il nous a également fourni des largeurs de raies associées aux collisions élastiques.

La première partie de ce manuscrit est donc consacrée à l'étude de l'influence des collisions sur la dynamique d'alignement et à la première détermination expérimentale de la contribution élastique des collisions à la relaxation

rotationnelle, confirmée par les calculs de S.V. Ivanov. Les trois premiers chapitres de cette thèse y sont consacrés :

- ▷ *Chapitre 1* : introduction des concepts et approximations, nécessaires à la compréhension des mécanismes qui induisent l’alignement moléculaire dans le cas de la molécule isolée. Les observables qui décrivent cette dynamique ainsi que les différents régimes de durée d’impulsion sont présentés. La dépendance de l’alignement moléculaire en fonction des paramètres expérimentaux est également montrée.
- ▷ *Chapitre 2* : extension du modèle précédent au cas où les collisions ne sont plus négligeables. Présentation des modèles qui nous permettent de décrire l’influence des collisions et conséquences sur les traces d’alignement.
- ▷ *Chapitre 3* : présentation des méthodes de mesures de l’alignement moléculaire et des configurations expérimentales utilisées. En particulier, présentation d’une méthode pompe-sonde de mesure de la biréfringence antérieurement développée dans l’équipe. Mise en place des notions nous permettant d’interpréter le signal expérimental. Présentation des résultats obtenus à 1 bar et des résultats aux pressions supérieures (jusqu’à 20 bar) qui nous conduisent alors à quantifier la contribution élastique des collisions. Résultats suivis de recommandations pour des études futures.

La deuxième partie de cette thèse porte sur l’utilisation de l’alignement moléculaire et des méthodes de mesure associées pour étudier les effets optiques non linéaires produits par un champ laser intense. En particulier, nous poursuivons l’étude de l’effet Kerr à de forts éclaircissements de l’impulsion laser, initiée par Vincent Lorient pendant sa thèse [100–102]. Ces travaux ont alors montré que des impulsions de plusieurs dizaines de térawatts par centimètre carré, facilement accessibles avec les lasers femtosecondes, induisent un effet Kerr qui présente des contributions non linéaires d’ordres supérieurs à 1 en éclaircissement,

alternativement positives et négatives. Cette observation, entraînant notamment un changement de paradigme dans le domaine de la filamentation [103], devait être confirmée dans des conditions de mesures différentes. En particulier, l'étude initialement menée avec une technique de mesure de la biréfringence à 800 nm a été refaite à une longueur d'onde de 400 nm. L'unique chapitre de cette seconde partie s'attache donc à l'étude de l'effet Kerr d'ordre supérieur :

- ▷ *Chapitre 4* : rappel du contexte et développement théorique des observations de Loriot et al. Extrapolation des indices mesurés et des paramètres moléculaires dispersifs à 400 nm. Adaptation de la technique de mesure de biréfringence à la détection de petits signaux noyés dans le bruit : principe de la détection synchrone. Présentation des résultats dans l'air à 400 nm.

# Première partie

## Alignement en milieu dissipatif

# CHAPITRE 1

---

## Alignement : cas de la molécule isolée

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Molécule linéaire : repères, hamiltonien et états propres . . . . .</b>	<b>15</b>
1.1.1	Repères . . . . .	16
1.1.2	Hamiltonien et vecteurs propres . . . . .	16
<b>1.2</b>	<b>Interaction Laser-matière . . . . .</b>	<b>18</b>
1.2.1	Approximations standards . . . . .	18
1.2.2	Hamiltonien d'interaction . . . . .	18
<b>1.3</b>	<b>Quantification de l'alignement . . . . .</b>	<b>20</b>
1.3.1	Matrice densité . . . . .	20
1.3.2	Observable $\cos^2 \theta$ . . . . .	23
<b>1.4</b>	<b>Dynamique d'alignement . . . . .</b>	<b>25</b>
1.4.1	Régime adiabatique . . . . .	25
1.4.2	Régime soudain . . . . .	25
1.4.3	Régime intermédiaire . . . . .	29
1.4.4	Influence de l'éclairement . . . . .	31

---

Def<sup>o</sup> : L’alignement moléculaire correspond au confinement d’un (ou plusieurs) axe(s) de la molécule le long d’un (ou plusieurs) axe(s) fixe(s).

L’alignement moléculaire ayant déjà fait l’objet de nombreuses publications [5, 48, 83, 100, 104–107], nous n’allons pas nous attacher à une description théorique complète du processus. L’objectif de cette première partie va donc être d’introduire les modèles, approximations et concepts utiles à la compréhension du manuscrit. Pour ce faire, nous allons dans un premier temps définir les outils nécessaires à la description du mouvement rotationnel des molécules linéaires. Nous aborderons ensuite la question de l’interaction de ces molécules avec un champ laser. Enfin, nous définirons comment s’opère la description quantique du mouvement rotationnel.

## 1.1 Molécule linéaire : repères, hamiltonien et états propres

Afin d’étudier l’interaction laser-matière, la description du système moléculaire se fait dans le cadre de l’approximation de Born-Oppenheimer. Le mouvement rapide des électrons est séparé du mouvement plus lent des noyaux. Les interactions entre niveaux électroniques sont alors négligées, le mouvement des noyaux est décomposé en translation, rotation et vibrations. La translation n’étant pas quantifiée, et les températures ressenties par le système modérées, la molécule est supposée toujours être dans son état vibrationnel fondamental. De plus, afin de simplifier l’étude, nous nous intéressons uniquement aux molécules linéaires dans l’état électronique fondamental  $^1\Sigma$ . Une étude complète des molécules présentant d’autres propriétés de symétrie a été faite par A.Rouzée [107].



### 1.1.1 Repères

Afin de décrire la notion d'alignement, définissons en premier lieu les repères utilisés (figure 1.1). Nous représentons le repère lié au laboratoire par le trièdre direct  $\mathcal{R}_L = (\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ . La molécule est liée au repère  $\mathcal{R}_m = (\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ , où l'axe  $\vec{Z}$  est confondu avec l'axe moléculaire. Dans ce repère, le moment d'inertie (tenseur de rang 2) est diagonal. Le passage d'un repère à l'autre se fait au travers de la matrice de passage  $\mathcal{R}$  [108]. La relation entre les coordonnées  $\mathcal{C}_{L,m}$  d'un point respectivement dans le repère  $\mathcal{R}_L$  ou dans le repère  $\mathcal{R}_m$  est donnée par la relation  $\mathcal{C}_L = \mathcal{R}^{-1}\mathcal{C}_m$ . L'expression de la matrice de passage est donnée ci-après :

$$\mathcal{R}(\Psi, \theta, \chi) = \begin{pmatrix} \cos \Psi \cos \chi \cos \theta - \sin \Psi \sin \chi & \sin \Psi \cos \chi \cos \theta + \cos \Psi \sin \chi & -\sin \theta \cos \Psi \\ -\cos \Psi \sin \chi \cos \theta - \sin \Psi \cos \chi & -\sin \Psi \sin \chi \cos \theta + \cos \Psi \cos \chi & \sin \theta \sin \Psi \\ \sin \theta \cos \Psi & \sin \theta \sin \Psi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

avec  $\Psi$ ,  $\theta$  et  $\chi$  les trois angles d'Euler,  $\theta$  étant l'angle entre l'axe moléculaire ( $\equiv Z$ ) et l'axe  $z$ .

### 1.1.2 Hamiltonien et vecteurs propres

La base des vecteurs propres  $|\Psi\rangle$  de la molécule avant son interaction avec une impulsion laser est donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire [109] :

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} |\Psi\rangle = E_{\text{rot}} |\Psi\rangle \quad (1.2)$$

avec  $\mathcal{H}_{\text{rot}}$  le hamiltonien rotationnel et  $E_{\text{rot}}$  les énergies propres associées. Le hamiltonien, dans l'approximation du rotateur rigide<sup>1</sup> corrigée par la distorsion centrifuge, est donné par [108] :

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = BJ^2 - DJ^4 \quad (1.3)$$

<sup>1</sup>Approximation selon laquelle la distance internucléaire est considérée constante

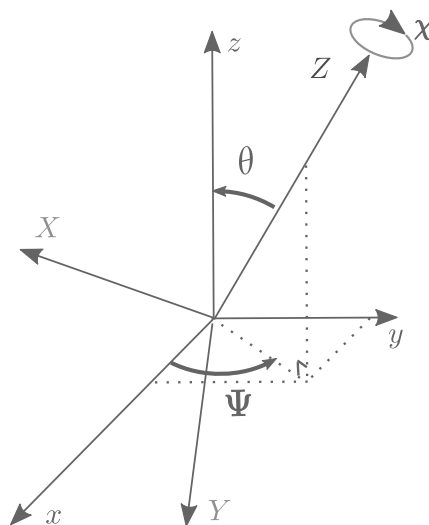


FIG. 1.1: Représentation des repères du laboratoire  $\mathcal{R}_L = (\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  et moléculaire  $\mathcal{R}_m = (\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ , ainsi que des trois angles d'Euler :  $\Psi$ ,  $\theta$  et  $\chi$ . L'angle  $\theta$  caractérise la position de l'axe moléculaire par rapport à l'axe  $z$ .

avec  $B^{2,3}$  la constante de rotation, et  $D$  la constante de distorsion centrifuge. Ces constantes sont propres aux molécules étudiées (tableau 1.1 page 30). Nous pouvons relier la constante de rotation au moment d'inertie  $I$  de la molécule via la relation  $B = \hbar^2/I$  [110]. En pratique, ces constantes sont directement déduites d'études spectroscopiques [110–112]. Le hamiltonien dépendant des opérateurs  $J^2$  et  $J^4$ , la base des vecteurs propres  $|\Psi\rangle$  doit être commune à ces opérateurs. Les fonctions propres associées à cette base dépendent des nombres quantiques  $J, K$  et  $M$ .  $J$  est associé à l'opérateur moment cinétique  $J^2$ .  $K$  et  $M$  représentent respectivement la projection du moment cinétique sur les axes  $\vec{Z}$  ( $J_Z$ , repère moléculaire) et  $\vec{z}$  ( $J_z$ , repère du laboratoire). Dans le cas des molécules linéaires, la projection  $K$  du moment cinétique sur l'axe moléculaire est nulle. Les fonctions propres sont alors données par les harmoniques sphériques :

$$\Psi_{J,K=0,M} = Y_J^M(\theta, \Psi) \quad (1.4)$$

<sup>2</sup>Dimension d'une énergie, communément donnée en  $\text{cm}^{-1}$ .  $E[J] = hc E[\text{cm}^{-1}]$

<sup>3</sup>La période de rotation de la molécule est définie par  $T_{\text{rot}} = \frac{1}{2Bc}$ .  $T_{\text{rot}}$  en s,  $B$  en  $\text{cm}^{-1}$  et  $c$  (vitesse de la lumière dans le vide) en  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

Dans la suite du manuscrit, par souci de simplification, les états propres  $|Y_J^M(\theta, \Psi)\rangle$  seront notés  $|J, M\rangle$ . Dans la base des harmoniques sphériques, les énergies propres [110] sont données par :

$$E_{\text{rot}}(J)/hc = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (1.5)$$

expression dans laquelle les constantes B et D sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . L'énergie ne dépendant pas du nombre quantique M, et  $-J \leq M \leq J$ , les niveaux d'énergie ont donc une dégénérescence de  $(2J+1)$ .

## 1.2 Interaction Laser-matière

### 1.2.1 Approximations standards

L'étude de l'interaction entre un faisceau laser et un ensemble de molécules, présentée dans ce manuscrit, se fait dans le cadre de trois approximations [113] :

- ▷ *La matière (molécules) est traitée de manière quantique, tandis que le champ est traité classiquement* : cette approche semi-classique nous permet de décrire l'interaction en termes d'indices de réfraction et d'absorption, formalisme bien connu.
- ▷ *Seuls les niveaux électroniques et vibrationnels fondamentaux restent peuplés.*
- ▷ *Approximation dipolaire (EDA)* : du fait de la faible dimension d'une molécule ( $\simeq 100$  pm), celle-ci peut être considérée électriquement comme un dipôle de moment  $\vec{\mu}$ .

### 1.2.2 Hamiltonien d'interaction

Dans le cas de l'interaction d'un laser avec un ensemble de dipôles, le hamiltonien d'interaction est généralement développé en série de puissances du

champ électrique  $\vec{E}(t)$  [38, 104, 107]

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2} \left( \vec{\alpha} \cdot \vec{E}(t) \right) \vec{E}(t) + \dots \quad (1.6)$$

avec  $\vec{\mu}$  le moment dipolaire permanent et  $\vec{\alpha}$  le tenseur de polarisabilité moléculaire, exprimé dans le repère du laboratoire. Pour une excitation non résonante et dans l'approximation des hautes fréquences, le premier terme se moyenne à zéro. De plus, si le champ utilisé est symétrique, tous les termes d'ordres impairs vont eux aussi tendre vers zéro. Les termes d'ordres supérieurs à deux vont, quant à eux, être omis car leur influence est négligeable aux éclairagements utilisés dans la suite du manuscrit ( $< 100 \text{ TW/cm}^2$ ). Le hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2} \left( \vec{\alpha} \cdot \vec{E}(t) \right) \vec{E}(t). \quad (1.7)$$

Nous considérons que le champ électrique qui induit l'alignement est polarisé linéairement selon l'axe  $\vec{z}$  (nous nous plaçons dans le repère du laboratoire). Nous pouvons de plus séparer la dépendance temporelle de l'enveloppe ( $\Lambda(t)$ ) de la dépendance spatiale ( $\mathcal{E}(r, \theta, z)$ ) du champ :

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}(r, \theta, z) \Lambda(t) \cos \omega t \vec{z} \quad (1.8)$$

avec  $\omega$  la pulsation de l'onde porteuse. Le tenseur de polarisabilité, qui est diagonal dans le repère moléculaire, s'écrit dans le repère du laboratoire en fonction des polarisabilités perpendiculaire ( $\alpha_{\perp}$ ) et parallèle ( $\alpha_{\parallel}$ ) à l'axe moléculaire [113] :

$$\vec{\alpha} = \mathcal{R}^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \mathcal{R}. \quad (1.9)$$

Les éléments  $\alpha_{i,j}$  du tenseur de polarisabilité s'expriment en fonction des élé-

ments  $\mathcal{R}_{i,j}$  de la matrice de rotation (équation (1.1) page 16) ainsi que des polarisabilités perpendiculaire et parallèle par la relation [113] :

$$\alpha_{i,j} = \bar{\alpha}\delta_{i,j} + \Delta\alpha \left( \mathcal{R}_{i,3}\mathcal{R}_{j,3} - \frac{\delta_{i,j}}{3} \right) \text{ avec } i, j = 1, 2, 3 \quad (1.10)$$

où  $\bar{\alpha} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})/3$  est la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité et  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  caractérise l'anisotropie de polarisabilité. Nous combinons les équations (1.1) page 16, (1.8) et (1.10) avec l'équation (1.7). Il apparaît un facteur 1/2 qui vient de l'approximation des hautes fréquences, où l'on considère que le système ne voit pas les oscillations rapides de la porteuse mais un champ moyen. Nous aboutissons alors au hamiltonien d'interaction entre un champ électrique polarisé linéairement et une molécule linéaire [4] :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}^2(r, \theta, z)\Lambda^2(t)\Delta\alpha \left( \cos^2\theta - \frac{1}{3} \right). \quad (1.11)$$

Le terme faisant intervenir la polarisabilité moyenne a été omis, car ne dépendant pas de l'angle  $\theta$ , il n'intervient pas dans la dynamique rotationnelle. Il est responsable de l'indice linéaire de réfraction.

## 1.3 Quantification de l'alignement

### 1.3.1 Matrice densité

L'état  $|\psi_k(t)\rangle$  d'une molécule peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'états propres  $|J, M\rangle$ , formant un paquet d'ondes rotationnel :

$$|\psi_k(t)\rangle = \sum_{J,M} C_{J,M}^k(t) |J, M\rangle \quad (1.12)$$

avec  $C_{J,M}^k(t)$  l'amplitude de probabilité associée à l'état  $|J, M\rangle$ . Nous verrons dans la suite du manuscrit que pour tenir compte de l'influence des collisions sur la dynamique du système, nous devons décrire un ensemble statistique

d'états. Dans ce cadre, nous utilisons le formalisme de la matrice densité  $\rho(t)$ <sup>4</sup>. Cette matrice se définit via l'opérateur densité  $\hat{\mathcal{W}}(t)$  [109, 114] :

$$\hat{\mathcal{W}}(t) = \sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (1.13)$$

où  $p_k$  est la probabilité que le système soit dans l'état  $|\psi_k(t)\rangle$ . Les éléments  $\rho_{JM,J'M'}(t)$  de la matrice densité sont donnés par :

$$\rho_{JM,J'M'}(t) = \langle J, M | \hat{\mathcal{W}}(t) | J', M' \rangle \quad (1.14)$$

$$= \text{Tr} \{ \hat{\mathcal{W}}(t) | J', M' \rangle \langle J, M | \} \quad (1.15)$$

et ils s'interprètent de la manière suivante :

▷ éléments diagonaux :

$$\rho_{J,M,J,M}(t) = \sum_k p_k |C_{J,M}^k(t)|^2. \quad (1.16)$$

Ils représentent la probabilité de trouver le système dans l'état  $|J, M\rangle$ .  $\rho_{J,M,J,M}(t)$  est alors appelé population de l'état  $|J, M\rangle$ .

▷ éléments hors-diagonaux :

$$\rho_{J,M,J',M'}(t) = \sum_k p_k C_{J,M}^k(t) C_{J',M'}^{k*}(t). \quad (1.17)$$

Le terme croisé  $C_{J,M}^k C_{J',M'}^{k*}$  traduit alors les effets d'interférence entre les états  $|J, M\rangle$  et  $|J', M'\rangle$ .  $\rho_{J,M,J',M'}(t)$  est la moyenne prise sur la distribution statistique des états de ces termes croisés. Ces éléments hors-diagonaux sont appelés cohérences.

Nous pouvons réécrire la définition de l'opérateur densité (équation (1.13)) en fonction des éléments diagonaux et hors diagonaux (équations (1.16) et (1.17))

<sup>4</sup>Une description en termes de fonctions d'ondes, gouvernées par l'équation de Schrödinger, est également possible. Elle est présentée dans les références [83, 100, 107]

et des états propres  $|J, M\rangle$  :

$$\hat{\mathcal{W}}(t) = \sum_{J,M,J',M'} \rho_{J,M,J',M'}(t) |J, M\rangle \langle J', M'|. \quad (1.18)$$

A l'équilibre thermodynamique, la matrice densité est donnée par la distribution de Boltzmann [109]

$$:\rho^o = \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}_{\text{rot}}}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} \quad (1.19)$$

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} \left( e^{-\frac{\mathcal{H}_{\text{rot}}}{k_B T}} \right) \quad (1.20)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du thermostat. Les éléments diagonaux et hors diagonaux à l'équilibre thermodynamique sont donnés par :

$$\rho_{J,M,J,M}^o = \frac{g_J e^{-\frac{E_{\text{rot}}(J)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} \overbrace{\langle J, M | J, M \rangle}^{\mathbb{1}} \quad (1.21)$$

$$\rho_{J,M,J',M'}^o = \frac{g_J e^{-\frac{E_{\text{rot}}(J')}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} \underbrace{\langle J, M | J', M' \rangle}_0 \quad (1.22)$$

$g_J$  est la dégénérescence de spin nucléaire [110]. Ce facteur dépend de la symétrie de la molécule et de la parité du nombre quantique  $J$ .  $\mathcal{Z}$  est la fonction de partition qui garantit que la somme des populations est égale à 1 (système conservatif). Les populations initiales sont des fonctions exponentiellement décroissantes de l'énergie et les cohérences entre les états stationnaires sont nulles. Cette décroissance est d'autant plus grande que la température est basse. Ce qui implique que la distribution de population tend à être plus étroite et centrée autour de  $J$  faibles quand la température diminue.

### 1.3.2 Observable $\cos^2 \theta$

La description de l'alignement moléculaire se fait au travers de l'étude de la valeur moyenne de l'observable  $\cos^2 \theta$ , avec  $\theta$  l'angle entre l'axe moléculaire  $\vec{Z}$  et l'axe  $\vec{z}$  du laboratoire (axe de polarisation du champ exciteur [5]). Dans le formalisme de la matrice densité, la valeur moyenne  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est donnée par [84, 109, 114] :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \sum_{J,M,J',M'} \rho_{J,M,J',M'}(t) \langle J', M' | \cos^2 \theta | J, M \rangle. \quad (1.23)$$

Les éléments  $\langle J', M' | \cos^2 \theta | J, M \rangle$  obéissent à la règle de sélection  $\Delta J = 0, \pm 2$ ;  $\Delta M = 0$ . Ainsi, l'action de l'opérateur  $\cos^2 \theta$  sur un état  $|J, M\rangle$  est donnée par [109] :

$$\cos^2 \theta |J, M\rangle = \alpha_{J,M} |J, M\rangle + \beta_{J,M} |J+2, M\rangle + \gamma_{J,M} |J-2, M\rangle. \quad (1.24)$$

Nous pouvons donc en déduire les éléments matriciels de l'opérateur  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  :

$$\alpha_{J,M} = \langle J, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)} \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} \beta_{J,M} &= \langle J+2, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle \\ &= \frac{1}{2J+3} \sqrt{\frac{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}{(2J+5)(2J+1)}} \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$\gamma_{J,M} = \beta_{J-2,M}. \quad (1.27)$$

Nous pouvons alors décomposer la valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$  selon la contribution des termes diagonaux et hors diagonaux de la matrice densité [84, 85] :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_p (t) = \sum_{J,M} \rho_{J,M,J,M}(t) \alpha_{J,M} \quad (1.28)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c (t) = 2 \sum_{J,M} |\rho_{J,M,J+2,M}(t)| \beta_{J,M} \cos \Xi_{J,J+2}(t). \quad (1.29)$$



Avec  $\Xi_{J,J+2}(t)$  la différence de phase entre les états  $J$  et  $J+2$  et  $|\rho_{J,M,J+2,M}(t)|$  l'amplitude des cohérences<sup>5</sup> (annexe A.1 page 150). Nous pouvons donc découpler la contribution des populations de la contribution des cohérences à l'alignement. A l'équilibre thermodynamique, i.e lorsque  $\rho \equiv \rho^o$ ,  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p$  vaut  $1/3$  (ceci n'est plus vrai pour une autre distribution de population) et  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c = 0$ . Nous parlons d'alignement (figure 1.2) lorsque la valeur moyenne totale  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est supérieure à  $1/3$ . Quand  $\theta = 0, [\pi]$ ,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ , l'axe moléculaire et l'axe d'alignement sont exactement confondus. Lorsque  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est inférieur à  $1/3$  ( $\theta = \frac{\pi}{2}, [\pi]$ ), nous parlons de délocalisation planaire, i.e l'axe moléculaire est contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{z}$  d'alignement.

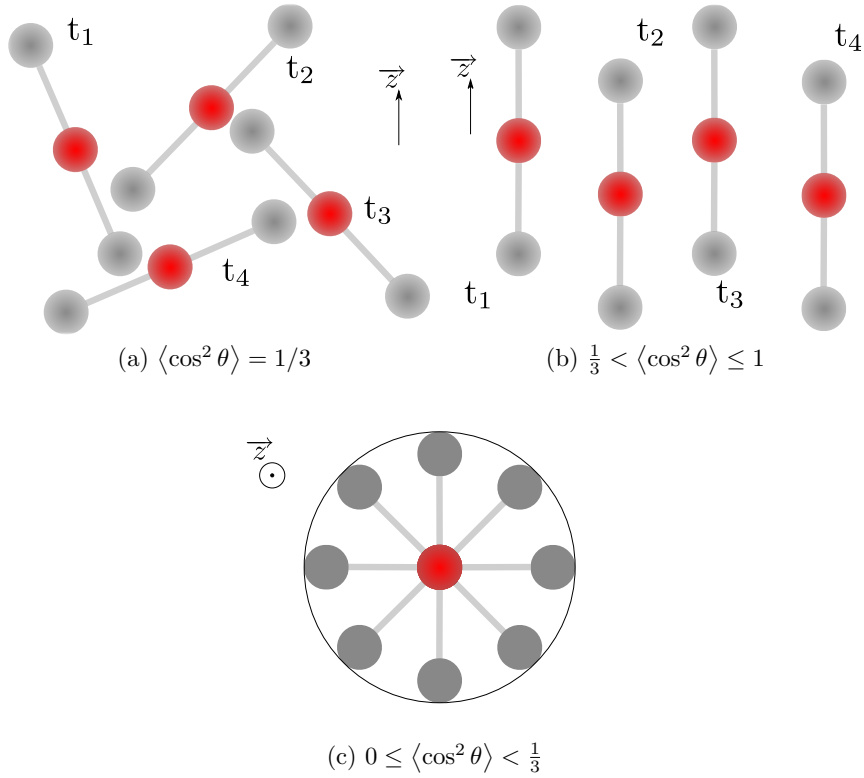


FIG. 1.2: Différentes configurations d'alignement moléculaire : milieu isotrope (1.2a), milieu aligné (1-D) (1.2b) et délocalisation planaire (1.2c).

<sup>5</sup> $\rho_{J,M,J',M'}(t) = |\rho_{J,M,J',M'}(t)| e^{i\Xi_{J,J'}(t)}$

## 1.4 Dynamique d'alignement

Nous avons établi que l'utilisation d'un champ électrique (section 1.2 page 18) permet de venir exciter les états rotationnels de la molécule au travers de l'opérateur  $\cos^2 \theta$ . Nous avons également montré que la valeur moyenne de cet opérateur permet de caractériser l'alignement. Attachons nous maintenant à comprendre comment nous allons venir induire une dynamique d'alignement. Nous pouvons considérer deux cas [5] : soit la durée temporelle  $\tau_p$  du champ exciteur est longue comparée à la période rotationnelle<sup>6</sup> de la molécule (régime adiabatique), soit la durée de l'impulsion est très courte devant  $T_{\text{rot}}$  (régime soudain).

### 1.4.1 Régime adiabatique

Ce premier régime, n'étant pas rencontré dans notre étude, ne fera l'objet que d'une description succincte. Le lecteur pourra se tourner vers les références [5, 57, 115] pour une étude approfondie. Nous rappelons que la durée de l'impulsion étant longue devant le temps d'évolution du système, les états propres du système sont donnés par l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\mathcal{H}\Psi_j(t) = E_j\Psi_j(t) \quad (1.30)$$

avec  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{rot}} + \mathcal{H}_{\text{int}}$  l'hamiltonien total du système. Nous avons donc un alignement, i.e  $\langle \cos^2 \theta \rangle_z > 1/3$ , seulement en présence d'un champ électrique. L'alignement moléculaire produit par une impulsion longue permet d'atteindre de fortes valeurs de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_z$  ( $\simeq 0.9$  [5]) pour un éclaircissement modéré.

### 1.4.2 Régime soudain

Dans le cadre de notre étude, l'alignement est induit par une impulsion courte devant la période rotationnelle. Dans ce cas, la dynamique ne peut plus

---

<sup>6</sup>note de bas de page 3 page 17

être décrite par l'équation de Schrödinger stationnaire, mais nous devons avoir recours à l'équation de Liouville-von Neumann [109] :

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [\mathcal{H}(t), \rho(t)]. \quad (1.31)$$

La solution de cette équation à un instant  $t$  est donnée par :

$$\rho(t) = U(t, t_o)\rho(t_o)U^\dagger(t, t_o) \quad (1.32)$$

avec  $U(t, t_o)$  l'opérateur d'évolution (également appelé propagateur), défini [44] par l'équation de Schrödinger dépendante du temps<sup>7</sup>. Afin de tenir compte de la condition initiale  $U(t_o, t_o) = \mathbb{1}$ , il est commode d'exprimer le propagateur sous la forme d'une équation intégrale :

$$U(t, t_o) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_o}^t \mathcal{H}(t')U(t', t_o)dt'. \quad (1.33)$$

Cette équation ne présente de solutions exactes que dans le cas où  $\mathcal{H}(t')$  commute avec  $\frac{d\mathcal{H}(t')}{dt}$ . Un cas particulier est celui où le hamiltonien est indépendant du temps. Nous pouvons tendre vers ce cas si nous considérons que la durée de l'impulsion est très petite devant la période rotationnelle (régime soudain). L'enveloppe temporelle en intensité  $\Lambda(t)^2$  de l'impulsion est alors assimilée à un Dirac  $\delta(t)$  centré en  $t = 0$  et d'aire<sup>8</sup>  $\mathcal{A}_o$ . Immédiatement après l'impulsion ( $t = 0^+$ ), la matrice densité est donnée par (annexe A.2.1 page 152) :

$$\rho^f = e^{\frac{i}{4\hbar}\mathcal{A}_o\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3})}\rho^o e^{-\frac{i}{4\hbar}\mathcal{A}_o\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3})} \quad (1.34)$$

$$\mathcal{A}_o = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2 \Lambda(t)^2 dt. \quad (1.35)$$

Comme nous l'avons vu dans la section 1.3.2 page 23, l'opérateur  $\cos^2\theta$  in-

<sup>7</sup> $|\psi(t)\rangle = U(t, t_o)|\psi(t_o)\rangle \Rightarrow i\hbar \frac{dU(t, t_o)}{dt} = \mathcal{H}U(t, t_o)$

<sup>8</sup>Pour simplifier le problème, nous considérons un profil spatial du champ d'amplitude  $\mathcal{E}$  constante

duit des transitions Raman non résonantes, qui ont pour règles de sélection  $\Delta J = 0, \pm 2, \Delta M = 0$ . A partir d'un niveau  $|J_o, M_o\rangle$  initial, l'interaction de l'impulsion avec la molécule crée une superposition cohérente d'états rotationnels (figure 1.3). Le paquet d'ondes ainsi créé évolue ensuite librement (i.e. en l'absence de champ laser). Les éléments de la matrice densité après passage de l'impulsion sont alors donnés par :

$$\rho_{J,M,J,M}(t > 0^+) = \rho_{J,M,J,M}^f \quad (1.36)$$

$$\rho_{J,M,J\pm 2,M}(t > 0^+) = \rho_{J,M,J\pm 2,M}^f e^{-i\frac{(E_J - E_{J\pm 2})t}{\hbar}} \quad (1.37)$$

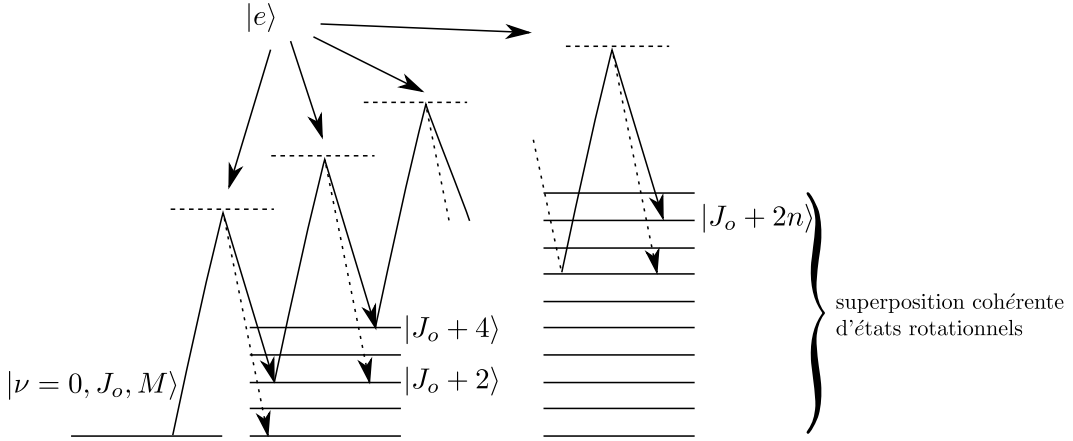


FIG. 1.3: Création d'un paquet d'ondes rotationnel par une succession de transitions Raman non résonantes, induites par une impulsion laser ultra-courte.

Par conséquent, l'interaction entre le champ laser et la molécule déplace les populations. Nous avons une distribution qui n'est plus de type Boltzmann mais qui est fonction de l'éclairement de l'impulsion pompe. Plus l'éclairement est important, plus les états rotationnels correspondants à des  $J$  élevés sont peuplés (figure 1.4). La distribution de population n'évolue plus après passage de l'impulsion. Le champ laser a également pour conséquence de créer des cohérences entre les états rotationnels  $J$  et  $J \pm 2$ , cohérences qui vont osciller aux fréquences de Bohr correspondantes. Nous pouvons alors en déduire l'évolution

de  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$  après passage de l'impulsion (équation (1.38)) , en injectant les équations (1.36) et (1.37) dans les équations (1.28) et (1.29) page 23. Nous obtenons alors une expression permettant de discerner la contribution diagonale et hors-diagonale de la matrice densité à l'alignement [49, 60] :

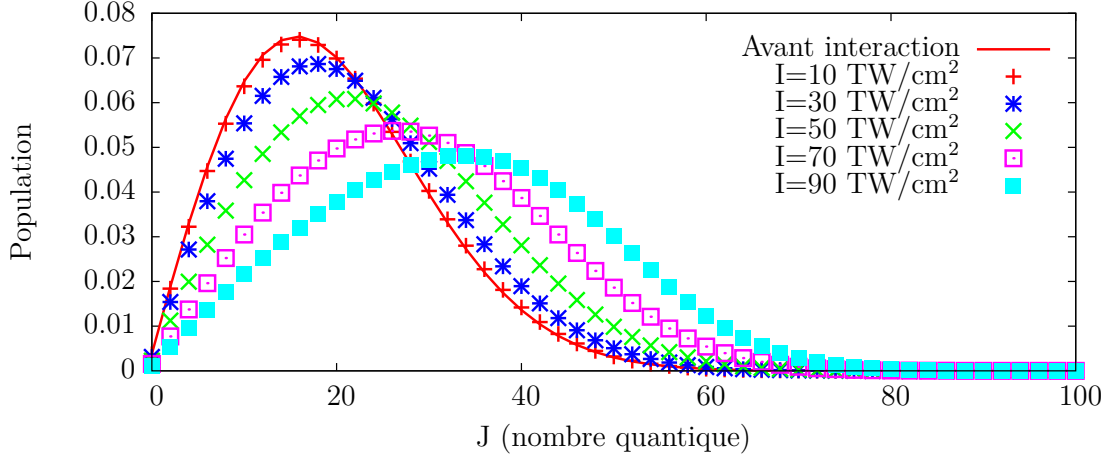


FIG. 1.4: Distribution de population des niveaux rotationnels ( $J$ ) avant et après interaction avec l'impulsion lumineuse. Cas de  $\text{CO}_2$  à  $T = 295 \text{ K}$ . Le facteur de dégénérescence de spin nucléaire est nul, dans  $\text{CO}_2$ , pour les états  $J$  impairs. Seuls les états  $J$  pairs sont initialement peuplés.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \underbrace{\sum_{J,M} \rho_{J,M,J,M}^f \alpha_{J,M}}_{\text{alignement permanent}} + 2 \underbrace{\sum_{J,M} |\rho_{J,M,J+2,M}^f| \beta_{J,M} \cos(\omega_J t + \Xi_{J,J+2})}_{\text{alignement transitoire}} \quad (1.38)$$

avec  $\omega_J = E_{\text{rot}}(J+2) - E_{\text{rot}}(J)$ . Après interaction avec le laser, la valeur moyenne de l'observable  $\cos^2 \theta$  correspondant aux populations ( $\langle \cos^2 \theta \rangle_p$ ) est supérieure à  $1/3$  et n'évolue plus. L'alignement ainsi produit est appelé *alignement permanent* (alors caractérisé par  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p - 1/3$ ). La valeur moyenne de l'observable  $\cos^2 \theta$  correspondant aux cohérences est une somme de cosinus, dont les périodes sont des multiples de la période rotationnelle (note de bas de page 3 page 17). Lorsque les différents états rotationnels sont en phase,

il y a interférence constructive ou destructive. Nous pouvons alors obtenir une valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$  positive (alignement) ou bien négative (délocalisation planaire). Nous appellerons *transitoires d'alignement* la dynamique liée aux cohérences [50].

Nous avons montré (équation (1.21) page 22), que la distribution de population initiale dépend de la dégénérescence de spin nucléaire  $g_J$ , i.e de la parité du nombre quantique  $J$ . Si nous regardons la différence<sup>9</sup> entre les pulsations  $\omega_J, \omega_{J+1}$  et  $\omega_{J+2}$  et les périodes correspondantes, nous obtenons les équations suivantes :

$$\omega_{J+1} - \omega_J = \frac{4B}{\hbar} \iff T_{J+1,J} = \frac{T_{\text{rot}}}{2} \quad (1.39)$$

$$\omega_{J+2} - \omega_J = \frac{8B}{\hbar} \iff T_{J+2,J} = \frac{T_{\text{rot}}}{4}. \quad (1.40)$$

Nous constatons que le rephasage du paquet d'ondes entre des états  $J$  de même parité s'opère tous les quarts de période rotationnelle. A cet instant, le paquet d'ondes rotationnel pour les  $J$  de parité opposée est déphasé de  $\pi$ . Selon le ratio des dégénérescences de spin nucléaire, à  $\frac{T_{\text{rot}}}{4}$ , les contributions paires et impaires peuvent s'annuler ( $g_{\text{pair}}/g_{\text{impair}} = 1$ ), partiellement s'annuler ou laisser place à une seule des contributions ( $g_{\text{pair}} = 0$  ou  $g_{\text{impair}} = 0$ ).

### 1.4.3 Régime intermédiaire

L'approximation soudaine nous a permis de comprendre par quels mécanismes l'interaction entre l'impulsion laser et la molécule crée un alignement permanent et transitoire. Avec les molécules étudiées dans ce manuscrit, nous ne sommes pas exactement dans cette approximation. Il existe un alignement pendant l'impulsion. Toutefois, l'interaction laser/molécule crée toujours une superposition cohérente d'états rotationnels. Afin de modéliser l'aligne-

---

<sup>9</sup>pour simplifier le calcul, la distorsion centrifuge est négligée

ment en régime intermédiaire, nous faisons propager l'équation de Von Neumann (équation (1.31) page 26) par une méthode "split-step" [114]. L'intervalle temporel  $[t_o, t]$  est décomposé en un ensemble de  $n + 1$  points équidistants  $t_j = j \Delta t | j = 0 : 1 : n$  ( $t_n \equiv t$ ). Le propagateur  $U(t, t_o)$  est alors approximé par (annexe A.2.2 page 153) :

$$U(t, t_o) = \prod_{j=0}^{n-1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2})} \quad (1.41)$$

où  $\prod^*$  représente un produit ordonné.

	$\Delta\alpha$ [unités atomiques]	$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$T_{\text{rot}}$ [ps]	$D \times 10^{-7}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g_{j_{\text{pair}}}/g_{j_{\text{impair}}}$
CO <sub>2</sub>	15,25	0,3902	42,7	1,33	1/0
O <sub>2</sub>	7,25	1,4367	11,6	46	0/1
N <sub>2</sub>	4.6	1,9897	8,38	57	6/3

TAB. 1.1: Constantes moléculaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> [110–112, 116, 117] : anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$ , constante de rotation  $B$ , période rotationnelle  $T_{\text{rot}}$ , distorsion centrifuge  $D$  et dégénérescence de spin nucléaire  $g_j$

La figure 1.5 présente une simulation faite dans CO<sub>2</sub> pour un éclaircissement de 100 TW/cm<sup>2</sup> à la température  $T = 300\text{K}$ . Le tableau 1.1 présente la valeur des différentes constantes moléculaires utilisées dans cette thèse.<sup>10</sup> La ligne de base, après passage de l'impulsion (à  $t=0$ ), prend une valeur supérieure à 1/3. C'est l'alignement permanent. A une période<sup>11</sup> de  $T_{\text{rot}}/4$ , nous observons des pics d'alignement ( $\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$ ) et de délocalisation planaire ( $\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$ ). C'est l'alignement transitoire. Nous retrouvons également la présence d'un alignement pendant l'impulsion.

<sup>10</sup>Dans la première partie du manuscrit, seul CO<sub>2</sub> est étudié. O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> le sont dans la seconde partie.

<sup>11</sup>Dans CO<sub>2</sub>, la contribution des  $J$  impairs est nulle ( $g_{j_{\text{impair}}} = 0$ ). La période est donnée par l'équation (1.40).

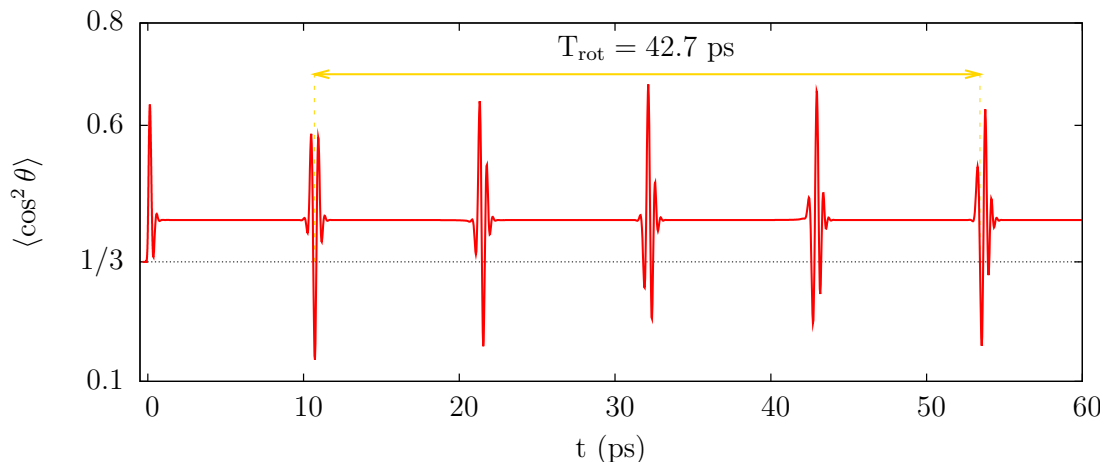


FIG. 1.5: Simulation de l'observable  $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$  dans  $\text{CO}_2$  pour un éclaircissement de  $100 \text{ TW/cm}^2$  à une température de  $300 \text{ K}$ .

#### 1.4.4 Influence de l'éclaircissement

Le degré d'alignement dépend de l'éclaircissement et de la température. Dans notre étude, la température est celle du laboratoire, i.e  $295\text{-}300 \text{ K}$ . Dans cette gamme de température, l'alignement induit n'est pas modifié. Nous n'allons donc pas faire une étude complète de l'influence de ce paramètre [100, 107]. Cependant nous pouvons rappeler que la distribution initiale de population dépend de la température selon la distribution de Boltzmann. Ainsi, plus la température est basse, plus la distribution de population sur les niveaux rotationnels est étroite et centrée autour des niveaux rotationnels de nombre quantiques  $J$  faibles. Pour un éclaircissement donné, la diminution de la température conduit alors à une augmentation de l'alignement permanent et de l'alignement transitoire. Cette augmentation est liée au fait que, le paquet d'ondes mettant en jeu moins de niveaux rotationnels, la population totale du système est moins dispersée.

L'évolution en éclaircissement de l'alignement est présentée sur la figure 1.6. Nous regardons séparément l'évolution de l'alignement permanent et transitoire. Aux faibles éclaircissements, l'alignement transitoire présente une dépendance



dance linéaire, i.e l'amplitude du transitoire à un éclaircissement  $\mathcal{I}$  est directement proportionnelle à l'amplitude du transitoire à  $1 \text{ TW/cm}^2$ . Par une succession de transitions Raman (figure 1.3 page 27), un état  $|JM\rangle$  va peupler des états  $|J'M\rangle$  tel que  $J' \gg M$ . La projection du moment cinétique  $\mathbf{J}$  sur l'axe d'alignement est conservée, mais sa norme est très grande. Celui-ci tend à être perpendiculaire à l'axe moléculaire. Le confinement de l'axe moléculaire autour de l'axe d'alignement devient de plus en plus important. Pour de plus fortes valeurs de l'éclaircissement, ce confinement tend vers un maximum. L'alignement transitoire présente alors une saturation [39], dont le seuil dépend essentiellement de la température du gaz. Physiquement cette saturation est liée à la distribution des différences de phase  $\Xi_{J,J+2}$  (équation (1.29) page 23), sur les niveaux rotationnels, qui vient dégrader le rephasage du paquet d'ondes rotationnel. Nous pouvons aller au-delà du seuil de saturation de l'alignement en optimisant cette distribution [68]. En pratique la saturation de l'alignement est rarement observable car il se produit en parallèle d'autres effets non-linéaires qui modifient le système d'étude comme l'ionisation [118, 119] et la filamentation [120], effets prépondérants aux éclaircissements de saturation de l'alignement.

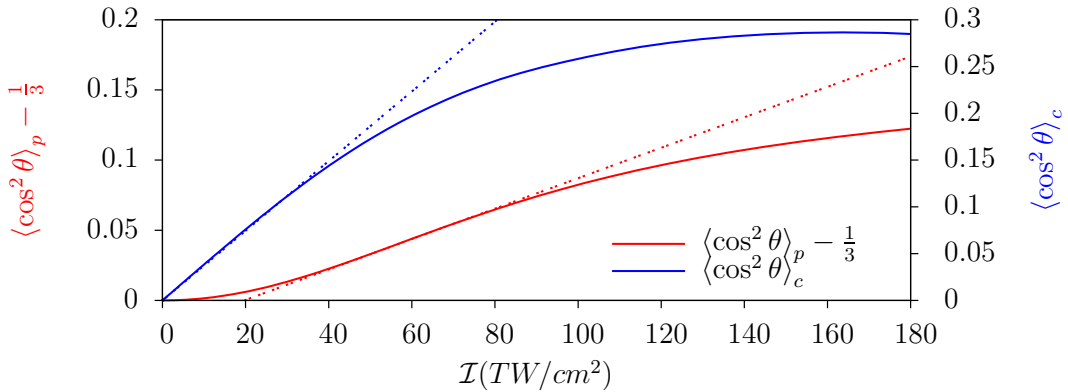


FIG. 1.6: Evolution de l'alignement transitoire  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t)$  (pic central du premier transitoire) et permanent  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p(t) - 1/3$  ( $t = 8 \text{ ps}$ ) dans  $\text{CO}_2$  en fonction de l'éclaircissement  $\mathcal{I}$ , à une température de 300 K. Les lignes en pointillés figurent le comportement linéaire des deux contributions de l'alignement.

L'évolution de l'alignement permanent est quadratique pour de faibles éclaircissements.

rements mais devient linéaire pour des éclairagements modérés. Il tend vers la valeur  $\lim_{J \rightarrow \infty} \alpha_{J,M} = \frac{1}{2}$  pour des éclairagements importants. Cette saturation intervient pour des valeurs plus importantes de l'éclairagement comparées à la saturation de l'alignement transitoire. La trace d'alignement globale étant la somme de l'alignement transitoire et de l'alignement permanent, son évolution en fonction de l'éclairagement présente un caractère linéaire pour les faibles éclairagements et sature ensuite. En effet, l'alignement permanent étant négligeable aux faibles éclairagements, sa non linéarité ne se répercute pas sur la trace d'alignement globale. Nous pouvons considérer que le régime de linéarité dans CO<sub>2</sub> s'étend jusqu'à un éclairagement de 60 TW/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un écart de 5% du maximum d'alignement par rapport au modèle linéaire<sup>12</sup>.

La forme des transitoires d'alignement est également modifiée avec l'éclairagement (figure 1.7a). En particulier, nous observons une modification du délai entre les pics constituant les transitoires, ces pics correspondent successivement à un alignement et à une délocalisation planaire. Cette modification provient de la création d'un paquet d'ondes rotationnel plus ou moins large en fonction de l'éclairagement. Plus cet éclairagement est important, plus les fréquences Raman ( $\propto \omega_J$ ) responsables des transitoires (équation (1.38) page 28) sont importantes, conduisant alors à un rétrécissement de la largeur des pics et au rapprochement de ceux-ci. La largeur totale du transitoire n'évolue pas car simultanément apparaissent d'autres pics. Nous observons également un décalage vers les délais plus grands de la position des pics. Ce phénomène est dû à la distorsion centrifuge, qui rend la période de rephasage des cohérences dépendante du nombre quantique  $J$  (équation (1.40) page 29). Comme nous le verrons, le signal d'alignement enregistré est le plus souvent proportionnel au carré de  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3$  (signal homodyne, section 3.2.2 page 81). Dans ce cas la forme du transitoire, en plus d'être intrinsèquement dépendante de

---

<sup>12</sup>Nous considérons alors que l'alignement est directement proportionnel à l'alignement produit à 1 TW/cm<sup>2</sup>

l'éclairement, subit l'influence de l'alignement permanent. Celui-ci va en effet amplifier les pics d'alignement, mais diminuer les pics de délocalisation planaire. Il en résulte, lors du passage au carré de  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$ , une modification de l'amplitude relative des pics composant un transitoire (figure 1.7b).

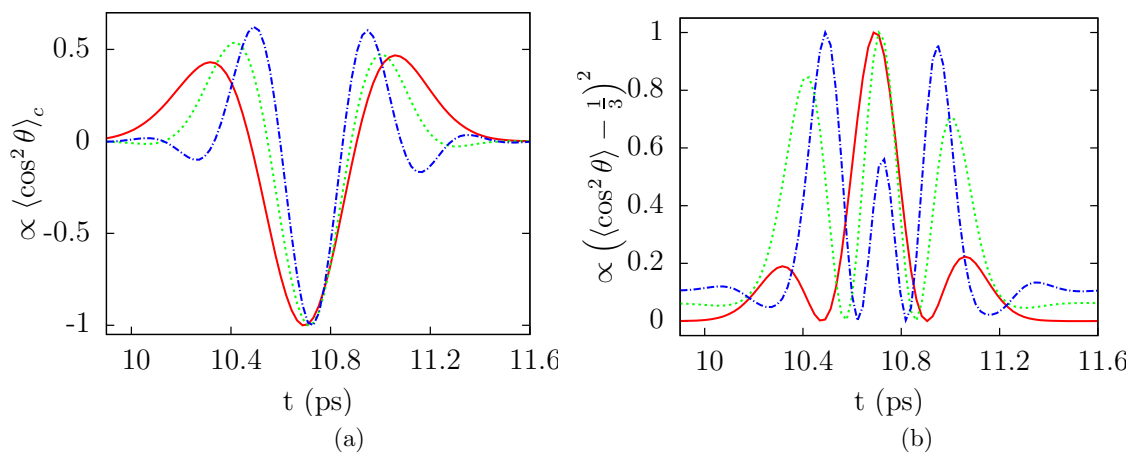


FIG. 1.7: Premier transitoire normalisé dans  $\text{CO}_2$  pour un éclairement de 1(-), 60( $\cdots$ ) et 100( $\cdots\cdots$ )  $\text{TW}/\text{cm}^2$ . (a)  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t)$  seul et (b)  $(\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - \frac{1}{3})^2$

## CHAPITRE 2

# Alignement en milieu dissipatif : influence des collisions

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Description des systèmes ouverts . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1.1	Généralités sur les systèmes ouverts . . . . .	37
2.1.2	Matrice densité réduite . . . . .	38
2.1.3	Equation d'évolution de l'opérateur densité réduit . . . . .	40
2.1.4	Equation Maître Quantique . . . . .	41
2.1.5	Approximation de Markov . . . . .	43
2.1.6	Approximation séculaire : équation de Bloch . . . . .	46
<b>2.2</b>	<b>Matrice de relaxation . . . . .</b>	<b>47</b>
2.2.1	Nature des collisions . . . . .	47
2.2.2	Spectre de rotation : profil de raie . . . . .	49
2.2.3	Branche Raman $Q$ isotrope et taux de transfert . . . . .	53
2.2.4	Détermination de la matrice de relaxation . . . . .	54
2.2.4.1	Loi d'ajustement dynamique : ECS-(E)P . . . . .	55
2.2.4.2	Largeur de raie . . . . .	56
<b>2.3</b>	<b>Dynamique d'alignement et collisions . . . . .</b>	<b>62</b>
2.3.1	Alignement transitoire . . . . .	64
2.3.2	Alignement permanent . . . . .	66

---

## 2.1 Description des systèmes ouverts

Dans notre étude, la molécule n'est plus isolée et subit l'influence de son environnement. En particulier, l'action des collisions sur la dynamique d'alignement doit être prise en compte. Cette influence se manifeste à la fois sur l'alignement permanent et l'alignement transitoire (figure 2.1) au travers de la décroissance de ces deux types d'alignement [84–86, 88]. Nous rappelons (section 1.4.2 page 25) que c'est la distribution de population, modifiée par l'interaction entre le laser et la molécule, qui conduit à un alignement permanent. Les collisions vont induire le retour à l'équilibre thermodynamique de la population, impliquant la diminution de cette contribution permanente à la dynamique rotationnelle. Quant aux cohérences entre les états rotationnels, responsables de l'alignement transitoire, elles sont sujettes au déphasage induit par les collisions. Nous observons alors une diminution de la contribution transitoire.

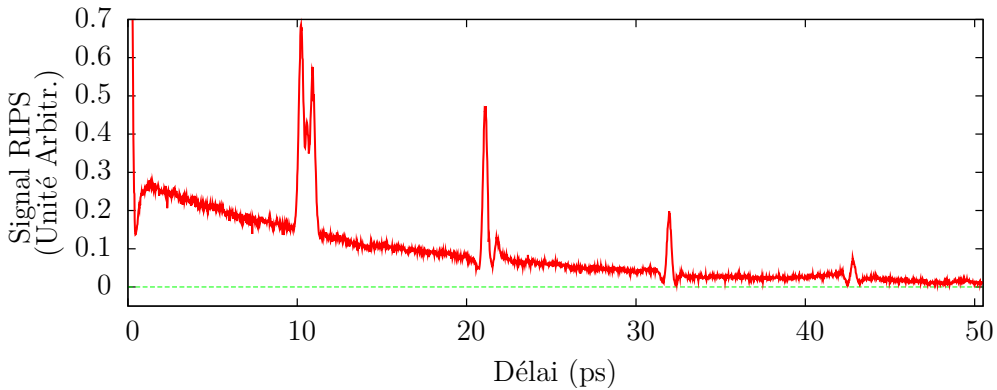


FIG. 2.1: Evolution temporelle de l'alignement moléculaire dans un mélange  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  (10 % - 90 %), à 5 bar, induit par une impulsion d'éclairement moyen de  $50 \text{ TW/cm}^2$ .

La modélisation de la dynamique d'alignement moléculaire, perturbée par les collisions, se fait par l'étude des systèmes quantiques ouverts [109, 114, 121]. La description de ces systèmes s'opère alors au moyen d'une équation pilote, qui relie l'opérateur densité à son taux de variation. Dans ce chapitre, nous

allons dans un premier temps rappeler les différentes approximations permettant de décrire l'influence de l'environnement extérieur sur la dynamique d'un système quantique, puis appliquer ces approximations au cas de l'alignement moléculaire. Nous étudierons ensuite les différentes méthodes nous permettant d'obtenir les valeurs des paramètres qui décrivent les collisions.

### 2.1.1 Généralités sur les systèmes ouverts

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, tout système quantique isolé  $S$  est décrit par l'équation de Liouville-Von Neumann (équation (1.31) page 26, [109]). Cette situation ne rend pas compte des systèmes réels qui sont toujours placés dans un environnement  $R$ . L'étude de l'influence de cet environnement sur  $S$  se fait en considérant le système étendu  $S + R$ . La dynamique d'un tel système est donc gouvernée par l'équation de Liouville - von Neumann [109, 114, 121] pour l'hamiltonien total :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{S-R} + \mathcal{H}_R \quad (2.1)$$

avec  $\mathcal{H}_S$  et  $\mathcal{H}_R$  les hamiltoniens décrivant respectivement le système d'étude et l'environnement. L'hamiltonien  $\mathcal{H}_{S-R}$  décrit les interactions entre ces deux ensembles. Ce couplage avec l'environnement résulte en un échange d'énergie avec le système d'étude  $S$  (figure 2.2). Lorsque l'environnement contient un faible nombre de degrés de liberté, l'énergie peut être transférée de  $S$  vers  $R$  et réciproquement. Nous utilisons alors le terme de *relaxation*. Quand l'énergie peut seulement migrer de  $S$  vers  $R$ , nous utilisons le terme de *dissipation*. Dans notre étude, l'environnement est un système macroscopique, i.e il possède un très grand nombre de degrés de liberté. Lorsqu'il est à l'équilibre thermodynamique, nous considérons l'environnement extérieur comme un thermostat. Le système  $S$  relaxe alors vers un état d'équilibre thermodynamique avec  $R$ . L'énergie provenant du système  $S$  est distribuée sur tous les degrés de liberté de  $R$ . Ce nombre étant très grand, l'augmentation d'énergie interne de l'envi-

ronnement est négligeable. Dès lors, il n'est plus possible d'obtenir un échange d'énergie allant de l'environnement vers le système. L'interaction entre l'environnement extérieur et le système d'étude est seulement de nature dissipative.

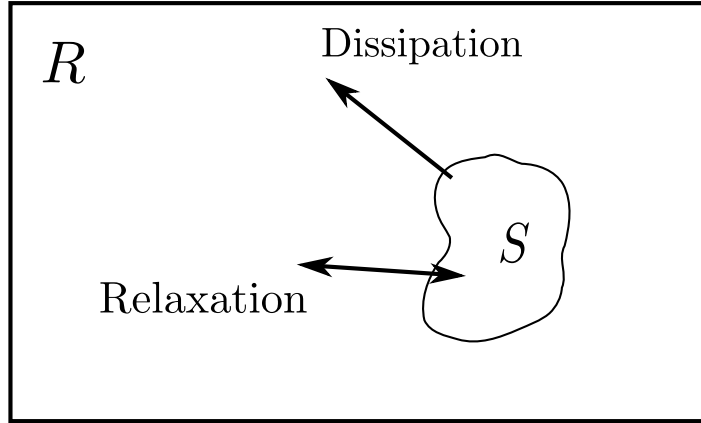


FIG. 2.2: Représentation du système d'étude  $S$ , dans son environnement  $R$  et des échanges d'énergie (symbolisés par les flèches) possibles.

### 2.1.2 Matrice densité réduite

Nous nous attachons maintenant à présenter le formalisme décrivant ces échanges d'énergie. Les développements théoriques qui décrivent ce formalisme sont complexes et ne sont pas essentiels à la compréhension du manuscrit. Cependant il n'existe pas à notre connaissance de référence présentant de manière synthétique ces résultats. Nous proposons donc dans ce manuscrit de faire cette synthèse, elle repose alors essentiellement sur la référence [114].

L'espace de Hilbert du système composé de  $S$  et  $R$  est le produit tensoriel des espaces de Hilbert des deux sous-systèmes. Il s'écrit :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^S \otimes \mathcal{E}^R. \quad (2.2)$$

A l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}^S$  de  $S$  nous associons la base  $\{|u_n^{(S)}\rangle\}$ , et à l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}^R$  de  $R$  nous associons la base  $\{|\nu_p^{(R)}\rangle\}$ . L'opérateur densité  $\hat{\mathcal{W}}^{S+R}$  (équation (1.13) page 21) agit sur l'espace complet  $\mathcal{E}$ . Pour décrire notre système, nous devons donc connaître l'état du système total ( $S + R$ ) ce qui, dans le cas d'un environnement macroscopique, n'est pas possible du fait du grand nombre de degrés de liberté à considérer. Pour pallier ce problème, nous opérons une réduction du nombre de degrés de liberté du système étendu. Pour ce faire, nous définissons la matrice densité réduite  $\rho^S$ , trace partielle sur  $R$  (notée  $Tr_R$ ) de la matrice densité totale  $\rho^{S+R}$  :

$$\rho^S = Tr_R \rho^{S+R} \quad (2.3)$$

$$= \sum_p \langle \nu_p^{(R)} | \hat{\mathcal{W}}^{S+R} | \nu_p^{(R)} \rangle \quad (2.4)$$

qui agit sur un opérateur  $\mathcal{O}^S$  défini dans l'espace  $\mathcal{E}^S$ . Nous obtenons alors la valeur moyenne de cet opérateur [109] :

$$\langle \mathcal{O}^S \rangle \stackrel{def.}{=} Tr_{S+R} \{ \rho^{S+R} (\mathcal{O}^S \otimes \mathbb{1}^R) \} \quad (2.5)$$

$$= \sum_{n,p,n',p'} \langle u_n^{(S)} | \langle \nu_p^{(R)} | \hat{\mathcal{W}}^{S+R} | \nu_{p'}^{(R)} \rangle | u_{n'}^{(S)} \rangle \quad (2.6)$$

$$= \sum_{n,p,n',p'} \langle u_{n'}^{(S)} | \langle \nu_{p'}^{(R)} | (\mathcal{O}^S \otimes \mathbb{1}^R) | \nu_p^{(R)} \rangle | u_n^{(S)} \rangle \quad (2.7)$$

$$= \sum_{n,p,n',p'} \langle u_n^{(S)} | \langle \nu_p^{(R)} | \hat{\mathcal{W}}^{S+R} | \nu_{p'}^{(R)} \rangle | u_{n'}^{(S)} \rangle$$

$$\langle u_{n'}^{(S)} | \mathcal{O}^S | u_n^{(S)} \rangle \times \langle \nu_{p'}^{(R)} | \mathbb{1}^R | \nu_p^{(R)} \rangle$$

où  $n$  et  $p$  sont les indices associés à la trace totale sur l'espace de Hilbert  $\mathcal{E}$  du système composé et  $n'$  et  $p'$  les indices associés à l'utilisation de la relation de fermeture. En utilisant la propriété  $\langle \nu_p^{(R)} | \nu_{p'}^{(R)} \rangle = \delta_{pp'}$ , nous reconnaissons alors entre crochets dans l'expression suivante la définition de la matrice densité



réduite (équation (2.4)) :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}^S \rangle &= \sum_{n,n'} \langle u_n^{(S)} | \left[ \sum_p \langle \nu_p^{(R)} | \hat{\mathcal{W}}^{S+R} | \nu_p^{(R)} \rangle \right] | u_{n'}^{(S)} \rangle \langle u_{n'}^{(S)} | \mathcal{O}^S | u_n^{(S)} \rangle \\ &= Tr_S \{ \rho^S \mathcal{O}^S \}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

La dernière équation est obtenue en reconnaissant l'expression de la relation de fermeture. Pour calculer la valeur moyenne d'un opérateur agissant dans l'espace  $\mathcal{E}^S$ , nous n'avons donc pas besoin de connaître l'état total du système, mais uniquement la matrice densité réduite. Cependant cette matrice ne nous renseigne pas sur les corrélations entre les systèmes  $S$  et  $R$ .

### 2.1.3 Equation d'évolution de l'opérateur densité réduit

L'évolution de la matrice densité  $\rho^{S+R}$  du système étendu est donnée par l'équation de Liouville-von Neumann (équation (1.31) page 26). Nous utilisons la relation (2.3) et, comme l'environnement  $\mathcal{R}$  est un véritable bain du point de vue thermodynamique, nous considérons que la trace partielle dans l'espace  $\mathcal{E}^R$  est indépendante du temps et du hamiltonien  $\mathcal{H}_S$  du système<sup>1</sup> :  $Tr_R \left\{ [\mathcal{H}_S, \rho^{S+R}]_- \right\} = [\mathcal{H}_S, Tr_R \{ \rho^{S+R} \}]_-$ . Nous obtenons alors l'équation d'évolution [114] suivante :

$$\frac{\partial \rho^S}{\partial t} = Tr_R \left\{ \frac{\partial \rho^{S+R}}{\partial t} \right\} \quad (2.9)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_S, \rho^S]_- - \frac{i}{\hbar} Tr_R \left\{ [\mathcal{H}_{S-R} + \mathcal{H}_R, \rho^{S+R}]_- \right\}. \quad (2.10)$$

Nous vérifions également qu'en l'absence d'environnement,  $\mathcal{H}_{S-R} = \mathcal{H}_R = 0$ , nous retrouvons l'équation de Liouville-von Neumann. Nous rappelons une propriété des traces [109] :

$$Tr \{ \mathcal{OP} \} = Tr \{ \mathcal{PO} \} \quad (2.11)$$

<sup>1</sup>où le commutateur  $[A, B]_-$  désigne le commutateur usuel  $[A, B] = AB - BA$

quand  $\mathcal{O}$  et  $\mathcal{P}$  sont deux opérateurs agissant dans le même espace de Hilbert. Par conséquent, le terme contenant  $\mathcal{H}_R$  dans l'équation (2.10) s'annule. Nous aboutissons donc à l'équation d'évolution pour la matrice densité réduite :

$$\frac{\partial \rho^S}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_S, \rho^S]_- - \frac{i}{\hbar} Tr_R \left\{ [\mathcal{H}_{S-R}, \rho^{S+R}]_- \right\}. \quad (2.12)$$

La suite du développement va consister à formuler des approximations nous permettant d'exprimer le second terme de l'équation (2.12) comme une fonctionnelle de la matrice densité réduite.

### 2.1.4 Equation Maître Quantique

Afin d'exprimer l'équation (2.12) sans faire intervenir la matrice densité totale  $\rho^{S+R}$ , nous avons formulé plusieurs approximations [114] :

- ▷ *Développement au 1<sup>er</sup> ordre de  $\rho^{S+R}$*  : il est obtenu en calculant sa limite quand  $\mathcal{H}_{S-R} \rightarrow 0$ .  $\rho^{S+R}$  s'écrit alors comme un produit d'opérateurs :

$$\rho^{S+R}(t) = \mathcal{R}(t)\rho^S(t) \quad (2.13)$$

où  $\mathcal{R}(t)$  est un opérateur défini seulement dans l'espace  $\mathcal{E}^R$ .

- ▷ *Approximation du champ moyen<sup>2</sup>* : nous ne tenons pas compte des fluctuations quantiques du couplage, mais seulement d'un effet moyen. L'hamiltonien  $\mathcal{H}_{S-R}$  est alors remplacé par un produit de facteurs [114, 121] :

$$\mathcal{H}_{S-R} = \sum_u K_u \Phi_u \quad (2.14)$$

avec  $K_u$ , un opérateur agissant dans l'espace du système  $\mathcal{E}^S$  et  $\Phi_u$ , un opérateur agissant dans l'espace  $\mathcal{E}^R$ .

---

<sup>2</sup>Similaire à l'approximation de Hartree [114]

L'expression qui résulte de ces approximations est appelée **Equation Maître** Quantique (QME<sup>3</sup>). Nous passons en représentation d'énergie<sup>4</sup> afin de dégager plus clairement le sens physique de l'équation. Cette dernière ne se déduit pas facilement des relations précédentes. Son développement complet est trop long pour être présenté dans ce manuscrit. Une description complète est disponible dans la référence [114] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ab}^S(t) &= -i\omega_{ab} \rho_{ab}^S(t) + \frac{i}{\hbar} \sum_c \sum_u \langle \Phi_u \rangle_R \left( K_{cb}^u \rho_{ac}^S(t) - K_{ac}^u \rho_{cb}^S(t) \right) \\ &\quad - \sum_{cd} \int_0^{t-t_0} d\tau \left( M_{cd,db}(-\tau) e^{i\omega_{da}\tau} \rho_{ac}^S(t-\tau) + M_{ac,cd}(\tau) e^{i\omega_{bc}\tau} \rho_{db}^S(t-\tau) \right) \\ &\quad - \left[ M_{db,ac}(-\tau) e^{i\omega_{bc}\tau} + M_{db,ac}(\tau) e^{i\omega_{da}\tau} \right] \rho_{cd}^S(t-\tau) \end{aligned} \quad (2.15)$$

avec  $\hbar\omega_{ab} = E_a^S - E_b^S$ . Nous avons introduit la fonction de mémoire  $M_{ab,cd}$ , qui s'exprime en fonction des valeurs propres  $K_{ab}^u = \langle a | K_u | b \rangle$  et de la fonction de corrélation de l'environnement  $C_{uv}$  :

$$M_{ab,cd}(t) = \sum_{uv} C_{uv}(t) K_{ab}^u K_{cd}^v. \quad (2.16)$$

$C_{uv}$  est définie par :

$$C_{uv}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \langle \Delta\Phi_u(t) \Delta\Phi_v(0) \rangle_R \quad (2.17)$$

$$\Delta\Phi_u(t) = \Phi_u(t) - \langle \Phi_u \rangle_R. \quad (2.18)$$

Cette fonction, qui contient l'opérateur  $\mathcal{R}(t)$  (équation (2.13)), décrit les fluctuations de la partie environnement de l'hamiltonien de couplage  $\mathcal{H}_{S-R}$ . La première ligne de la QME (équation (2.15)), qui fait intervenir l'hamiltonien de couplage au premier ordre, induit une dynamique qui est réversible ( équation de la forme  $\dot{x} = ikx$  ). La seconde ligne, quant à elle, est de la forme  $\dot{x} = -kx$ .

<sup>3</sup>Acronyme anglais

<sup>4</sup>représentation qui consiste à exprimer les relations en termes d'énergies propres plutôt qu'en fonction d'opérateurs.

Elle est donc responsable d'une décroissance exponentielle des éléments matriciels de l'opérateur densité réduit, rendant la dynamique irréversible. Ce sont donc les fluctuations quantiques de l'environnement qui sont responsables du caractère dissipatif des interactions environnement-système. Dans la suite du manuscrit, ce deuxième terme sera noté  $(\partial\rho^S/\partial t)_{diss}$ . Nous constatons également que le terme dissipatif dépend des instants antérieurs. Nous parlons alors d'effet mémoire. Ce type de dynamique, où l'état du système à un instant  $t$  donné dépend des instants antérieurs, est appelée non-Markovienne, en opposition à l'approximation Markovienne que nous allons faire.

### 2.1.5 Approximation de Markov

Pour formuler cette approximation, nous définissons les temps caractéristiques  $\tau_E$  : temps d'évolution de l'environnement, i.e. temps au bout duquel l'environnement "oublie" les informations liées aux temps antérieurs et  $\delta t$  : évolution du temps qui correspond à une variation infinitésimale de l'opérateur densité. L'approximation de Markov [114, 121] consiste à négliger  $\tau_E$  devant  $\delta t$ . Physiquement, cela revient à considérer que sur l'intervalle  $\delta t$ , le système n'évolue pas. Nous pouvons alors considérer que la matrice densité à un instant  $t - \tau$  est reliée au temps  $t$  par le propagateur  $U_S(\tau, 0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_S\tau\right)$  :

$$\rho^S(t - \tau) = U_S^\dagger(\tau)\rho^S(t)U_S(\tau) \quad (\text{représentation d'interaction}) \quad (2.19)$$

$$\rho_{ab}^S(t - \tau) = \exp(i\omega_{ab}\tau)\rho_{ab}^S(t) \quad (\text{représentation d'énergie}). \quad (2.20)$$

La partie dissipative de l'équation (2.15) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ab}^S\right)_{diss} &= -\sum_{cd} \int_0^\infty d\tau \left( M_{cd,db}(-\tau)e^{i\omega_{dc}\tau}\rho_{ac}^S(t) + M_{ac,cd}(\tau)e^{i\omega_{dc}\tau}\rho_{db}^S(t) \right. \\ &\quad \left. - [M_{db,ac}(-\tau)e^{i\omega_{bd}\tau} + M_{db,ac}(\tau)e^{i\omega_{ca}\tau}]\rho_{cd}^S(t) \right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Cette expression est une quantité complexe, sa partie réelle décrit une redis-

tribution des amplitudes des éléments de la matrice densité réduite. La partie imaginaire ne change pas qualitativement la dynamique. Son influence peut se voir comme un décalage des transitions mises en jeu dans la dynamique. Dans la suite nous nous intéressons à la partie réelle de l'équation (2.21). Nous définissons le tenseur de Redfield<sup>5</sup> [122] :

$$R_{ab,cd} = \delta_{ac} \sum_e \Gamma_{be,ed}(\omega_{de}) + \delta_{bd} \sum_e \Gamma_{ae,ec}(\omega_{ce}) - \Gamma_{ca,bd}(\omega_{db}) - \Gamma_{db,ac}(\omega_{ca}) \quad (2.22)$$

$$\Gamma_{ab,cd}(\omega) = \Re \left\{ \int_0^\infty d\tau M_{ab,cd}(\tau) e^{i\omega\tau} \right\}. \quad (2.23)$$

Nous obtenons l'expression de la QME dans la limite de Markov (la propriété  $M_{ab,cd}^*(t) = M_{dc,ba}(-t)$  est utilisée), avec le formalisme de Redfield :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ab}^S \right)_{diss} = - \sum_{cd} R_{ab,cd} \rho_{cd}^S(t). \quad (2.24)$$

Le sens physique des éléments du tenseur de Redfield apparaît clairement si nous étudions séparément les termes diagonaux  $a = b$  et les termes hors diagonaux  $a \neq b$  de l'équation précédente.

1. *Transfert de population :  $a = b; c = d$*  : Nous considérons qu'il ne peut y avoir transfert de cohérence vers les populations (approximation séculaire). Ce qui explique la condition supplémentaire  $c = d$ . Les termes du tenseur de Redfield correspondant sont alors donnés (équation (2.22)) par :

$$R_{aa,cc} = \sum_e k_{ae} - k_{ca} \quad (2.25)$$

avec  $k_{ae} = 2\Gamma_{ae,ea}(\omega_{ae})$  le taux de transfert entre l'état  $|a\rangle$  et l'état

---

<sup>5</sup>Initialement introduit dans le cadre des problèmes de résonance magnétique par A.G Redfield, où il est appelé matrice de relaxation.

$|e\rangle$  [122]. L'équation d'évolution des termes diagonaux s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\rho_{aa}^S\right)_{diss} = -\sum_e k_{ae}\rho_{aa}^S(t) + \sum_c k_{ca}\rho_{cc}^S(t). \quad (2.26)$$

Cette équation montre que la population de l'état  $|a\rangle$  à un instant  $t$  résulte simultanément d'une perte de population, redistribuée vers les autres états, et d'un gain de population provenant de tous les autres états. En combinant les relations (2.16) et (2.23) nous aboutissons à une expression des taux de transfert :

$$k_{ab} = \sum_{uv} K_{ab}^u K_{ba}^v C_{uv}(\omega_{ab}). \quad (2.27)$$

Ceux-ci sont reliés aux valeurs propres de l'opérateur  $K$ , caractérisant l'environnement extérieur, ainsi qu'à la valeur  $C_{uv}(\omega_{ab})$  de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation prise à la fréquence de transition  $\omega_{ab}$ .

2. *Déphasage des cohérences*  $a \neq b; a = c; b = d$  : Nous considérons qu'il n'y a pas de transfert de cohérence, ce qui explique la condition sur les indices  $a = c; b = d$ . Les termes du tenseur de Redfield correspondant sont alors donnés par :

$$R_{ab,ab} = \sum_e \frac{1}{2} [k_{ae} + k_{be}] \underbrace{-\Gamma_{aa,bb}(0) - \Gamma_{bb,aa}(0)}_{\gamma^{(pd)}}. \quad (2.28)$$

L'équation d'évolution des termes hors diagonaux est alors donnée par :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ab}^S\right)_{diss} = -\sum_e \frac{1}{2} [k_{ae} + k_{be}] \rho_{ab}^S(t) - \gamma_{ab}^{(pd)} \rho_{ab}^S(t). \quad (2.29)$$

Le premier terme de l'équation correspond au cas où il y a un transfert d'énergie entre le système et l'environnement. Le second terme, que nous appellerons terme de déphasage pur ( $\gamma_{ab}^{(pd)}$ ), est défini par la transformée

de Fourier de la fonction de corrélation prise à fréquence nulle. Il n'y a donc pas d'échange d'énergie entre le système et l'environnement :

$$\gamma_{ab}^{(pd)} = - \sum_{uv} K_{aa}^u K_{bb}^v C_{uv}(\omega = 0). \quad (2.30)$$

Nous remarquons qu'il existe une solution triviale à l'équation (2.29), qui peut s'écrire sous la forme :

$$\rho_{ab}^S(t) = \exp(-i\gamma_{ab}t) \rho_{ab}^S(t=0) \quad (2.31)$$

où  $\gamma_{ab} = \sum_e \frac{1}{2} [k_{ae} + k_{be}] + \gamma_{ab}^{(pd)}$

### 2.1.6 Approximation séculaire : équation de Bloch

Nous n'en faisons pas la démonstration dans ce manuscrit [114], mais un passage en représentation d'interaction montre qu'un couplage  $\rho_{ab} \rightleftharpoons \rho_{cd}$  met en jeu un terme oscillant de pulsation  $\omega_{ab} - \omega_{cd}$ . L'approximation séculaire<sup>6</sup> consiste alors à ne considérer que les termes pour lesquels la différence de pulsation est nulle [109]. Ce qui revient à négliger les couplages entre les populations et les cohérences :  $\rho_{aa} \rightleftharpoons \rho_{cd}$ ;  $\rho_{ab} \rightleftharpoons \rho_{cd}$ . Nous aboutissons alors à l'équation de Liouville - von Neumann dans le modèle de Bloch multi-niveaux :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ab}^S \right)_{diss} = - \sum_e \frac{1}{2} \left( [k_{ae} + k_{be}] \rho_{ab}^S(t) - \delta_{ab} 2k_{ea} \rho_{ee}^S(t) \right) - (1 - \delta_{ab}) \gamma_{ab}^{(pd)} \rho_{ab}^S(t). \quad (2.32)$$

Nous avons donc obtenu une équation qui décrit l'influence de l'environnement sur la dynamique d'un système. Cette influence se traduit par des taux de transfert entre états. Dans le cas de la dynamique d'alignement moléculaire, les états considérés sont les harmoniques sphériques  $|J, M\rangle$ . Les taux de transfert sont alors des taux de transfert rotationnels. Nous allons maintenant étudier les différentes façons d'obtenir ces coefficients.

<sup>6</sup>également appelée approximation de l'onde tournante

## 2.2 Matrice de relaxation

Pour une molécule linéaire en rotation, l'environnement extérieur est constitué par les molécules environnantes. Par convention, nous appelons la molécule d'étude la molécule radiative et les molécules environnantes les perturbateurs. Le couplage entre la molécule radiative et le perturbateur intervient lors de la collision entre ces deux entités. Les processus qui apparaissent lors d'une collision sont reliés aux taux de transfert entre états rotationnels (nous négligeons la vibration) [89–97]. Lors de la collision, les populations et les cohérences entre états  $|J, M\rangle$  sont modifiées. Les collisions vont donc perturber la dynamique d'alignement [88].

### 2.2.1 Nature des collisions

Les expressions des taux de transfert rotationnels présentées résultent de plusieurs approximations<sup>7</sup> faites sur la nature des collisions et le système d'étude. L'influence de celles-ci sur la dynamique rotationnelle est modélisée au travers du spectre de rotation vibration  $I^K(\omega)$  du système moléculaire, où  $K$  est le rang du tenseur des transitions considérées. Ce spectre est composé de raies, positionnées aux fréquences de transitions  $\omega_{fi}$  entre un état initial  $i$  et un état initial  $f$  [96].

1. *Collisions binaires* : nous considérons que le temps  $\tau_0$  entre deux collisions ( $\simeq 150ps$ , appendice B.1 page 155) est grand devant la durée  $\tau_c$  de la collision (typiquement une fraction de picoseconde [96]), i.e premièrement nous considérons une collision entre deux corps seulement et deuxièmement le système ne garde pas la mémoire des collisions qu'il a subi précédemment (Conforme à l'approximation de Markov, section 2.1.5 page 43).
2. *Approximation d'impact* : La dynamique collisionnelle est caractérisée par plusieurs temps : le délai  $\tau_0$  entre deux collisions et les périodes asso-

---

<sup>7</sup>Pour plus de complément, le lecteur est invité à consulter la référence [96].



ciées au désaccord en fréquence  $|\omega - \omega_{f_i}|$  et aux couplages entre les raies  $|\omega_{f'_{i'}} - \omega_{f_i}|$ . Dans le cadre de l'approximation d'impact, nous considérons que ces temps sont très grands devant la durée  $\tau_c$  de la collision. La description du spectre de rotation vibration décrite dans ce manuscrit implique donc que la collision présente un caractère instantané ( $\tau_0 \gg \tau_c$ ). Cette description du spectre n'est valable que proche des transitions rotationnelles ( $|\omega - \omega_{f_i}|^{-1} \gg \tau_c$ ) et néglige le couplage entre raies éloignées  $|\omega_{f'_{i'}} - \omega_{f_i}| \gg \tau_c$ . Nous ne pouvons pas, a priori, prédire la validité de cette approximation. Seule la bonne modélisation du spectre de rotation vibration expérimental dans le cadre de cette approximation garantit sa validité. Les nombreuses études sur les systèmes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  et  $\text{CO}_2\text{-He}$  valident cette approximation dans nos conditions de densité ( $\leq 20$  amagat). La densité de molécules s'exprime en amagat, rapport de la densité du gaz réelle (en  $\text{mol.cm}^{-3}$ ) sur la densité d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (appendice B.2 page 156).

3. *Equilibre thermodynamique* : Dans les développements théoriques qui décrivent les mécanismes collisionnels, nous considérons que les populations sont réparties selon la distribution de Boltzmann. Cette approximation n'est pas vérifiée dans notre étude d'alignement moléculaire du fait de l'excitation cohérente du paquet d'ondes rotationnel. Néanmoins les valeurs des paramètres calculés ne sont pas mises en défaut, seulement la balance détaillée (équation (2.37)) ne pourra pas être appliquée dans les équations décrivant la dynamique rotationnelle. Ce qui implique également que nous ne pouvons pas décrire les collisions en présence du champ laser. Cependant, dans le cadre de notre étude, nous considérons que l'influence des collisions est négligeable pendant l'excitation brève du paquet d'ondes rotationnel. Cette hypothèse est raisonnable car la durée temporelle de l'excitation lumineuse est négligeable devant la décroissance de l'alignement engendrée par les collisions (constante de temps typique de

40 ps à 5 bar dans nos études).

4. *Contributions à la largeur des raies autres que collisionnelles négligées :*

Il existe plusieurs sources d'élargissement des raies de rotation vibration [123]. En particulier nous pouvons citer les effets Doppler et Dicke. Nous considérons qu'aux densités étudiées, ces contributions sont négligeables devant l'élargissement induit par les collisions.

5. *Milieu dilué :* Nous considérons que la molécule radiative est diluée dans un bain de molécules perturbatives. Les quantités décrivant la collision sont par conséquent proportionnelles à la densité de perturbateur  $n_p$ . Nous corrigeons cette approximation en tenant compte de la taille finie des molécules [96, 124, 125]. La densité corrigée  $\tilde{n}_p$  de perturbateur est alors donnée par :

$$\tilde{n}_p = n_p [1 + Cn_p]. \quad (2.33)$$

Dans notre étude, le coefficient  $C$  de correction de la densité est déterminé [124] expérimentalement pour l'argon et l'hélium. Il est calculé dans le cadre d'un modèle sphère rigide pour CO<sub>2</sub>. Son expression dépend de  $\sigma_p$  la section efficace de collision de l'espèce :  $C = \frac{5}{12}\pi\sigma_p^3$ . Les valeurs de  $C$  utilisées dans le manuscrit sont présentées dans le tableau 2.1

	CO <sub>2</sub>	Ar	He
C ( $10^{-3} amagat^{-1}$ )	2.4	0.74	0.34

TAB. 2.1: Coefficients  $C$  de correction de la densité de l'approximation des milieux dilués pour CO<sub>2</sub>, Ar et He [124]

Dans notre étude, la densité réelle est obtenue par l'équation du Viriel [126] développée au troisième ordre (appendice B.2 page 156).

### 2.2.2 Spectre de rotation : profil de raie

Théoriquement, les taux de transfert entre états rotationnels sont bien connus lorsque nous voulons décrire les spectres de rotation vibration des

molécules [89–92, 94–97, 123–125, 127–133]. Ce spectre résulte des transitions entre des états initiaux  $i$  et des états finaux  $f$ . Ces états sont décrits par les nombres quantiques  $\nu$  et  $J$ , qui caractérisent respectivement l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de l'état considéré. Dans l'espace de Liouville (espace des raies) ces transitions se notent  $|l\rangle\rangle = |\nu_f j_f \nu_i j_i\rangle\rangle$ . Le spectre est alors modélisé par [96, 127] :

$$I^K(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_l \sum_{\nu} \rho_l(T) X_l^K X_{\nu}^K \left\langle \langle l' | \left[ \omega \mathbb{1}_r^K - L_r^K - i\tilde{n}_p W^K(T) \right]^{-1} | l \rangle \right\rangle. \quad (2.34)$$

$K$  caractérise le rang du tenseur de couplage  $X^K$  entre la lumière et le système,  $T$  est la température du système et  $\text{Im}$  désigne la partie imaginaire. Le tenseur de couplage dépend du type de spectroscopie utilisée (tableau 2.2).

Type	Tenseur de couplage	Rang du tenseur	Règle de sélection rotationnelle
Raman isotrope	Polarisabilité isotrope $\alpha$	0	$\Delta J = 0$
Infrarouge	Moment dipolaire $\mu$	1	$\Delta J = \pm 1$ (transitions //) $\Delta J = 0, \pm 1$ (transitions $\perp$ )
Raman anisotrope	Polarisabilité anisotrope $\beta$	2	$\Delta J = 0, \pm 2$

TAB. 2.2: Type de spectroscopie. Tenseur relatif et règle de sélection rotationnelle

Le spectre à la fréquence  $\omega$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) s'exprime en fonction de la somme sur toutes les raies  $|l\rangle\rangle$ . Il dépend de la densité du perturbateur  $n_p$  et de la population  $\rho_l(T)$  de l'état initial de la transition responsable de la raie  $l$ . Les tenseurs<sup>8</sup>  $\mathbb{1}_r$  et  $L_r$  sont les superopérateurs dans l'espace de Liouville tels

<sup>8</sup>L'indice  $r$  signifie que les tenseurs agissent dans l'espace de Hilbert associé à la molécule

que [96] :

$$\langle \langle l' | \mathbb{1}_r^K | l \rangle \rangle = \delta_{ll'} \quad (2.35)$$

$$\langle \langle l' | L_r^K | l \rangle \rangle = \delta_{ll'} \underbrace{\frac{E_f - E_i}{hc}}_{\omega_l} \quad (2.36)$$

avec  $E_f = \langle f | \mathcal{H}_{rot} | f \rangle$  (en Joule). Le couplage entre les raies est inclu dans la matrice de relaxation  $W$ . Les termes hors-diagonaux de cette matrice décrivent les interférences entre les raies  $l$  et  $l'$ , nous parlons de phénomène de line-mixing [96, 127]. La conservation de la population du système implique que ces éléments hors diagonaux vérifient le principe de la balance détaillée [96] :

$$\langle \langle l' | W^K(T) | l \rangle \rangle \rho_l^o = \langle \langle l | W^K(T) | l' \rangle \rangle \rho_{l'}^o \quad (2.37)$$

avec  $\rho_l^o$  la population à l'équilibre thermodynamique de l'état initial de la transition responsable de la raie  $l$ . Les éléments diagonaux de cette matrice s'écrivent [96] :

$$\langle \langle l | W^K(T) | l \rangle \rangle = \gamma_l^K(T) - i\delta_l^K(T) \quad (2.38)$$

où  $\gamma_l^K(T)$  décrit l'élargissement des raies avec la pression et  $\delta_l^K(T)$  le déplacement des raies. Les transitions de vibration-rotation usuellement observables sont regroupées en branches, rappelées dans la figure 2.3. Pour chacune de ces branches, le niveau vibrationnel de départ est  $\nu = 0$  et celui d'arrivée est soit le même (spectre de rotation pure) soit  $\nu = 1$  (spectre de rovibration). La différenciation se fait alors sur l'écart entre le niveau rotationnel  $J$  de départ et celui d'arrivée :  $\Delta J = 0(Q)$ ,  $\Delta J = -1(P)$ ,  $\Delta J = +1(R)$ , etc ... Dans le cas des spectres de rovibration, nous pouvons alors identifier trois contributions au terme d'élargissement  $\gamma_J$  [90, 91, 96, 97] :

$$\gamma_J = \gamma_J^{\text{inel}} + \gamma_J^{\text{vib}} + \gamma_J^{\text{el}}. \quad (2.39)$$

---

radiative seule

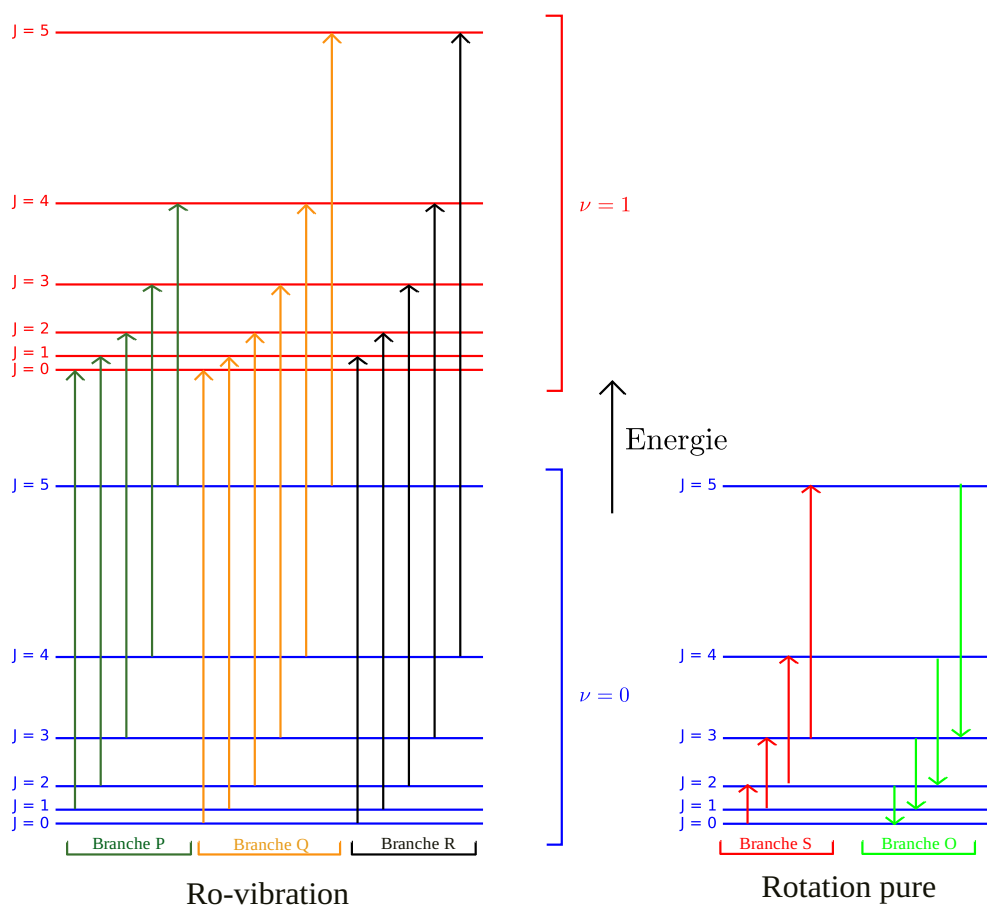


FIG. 2.3: Représentation de quelques branches spectroscopiques

Le premier terme est la contribution des collisions inélastiques [134] à l'élargissement des raies. Le deuxième terme est appelé élargissement vibrationnel, que nous considérons comme étant indépendant de l'état rotationnel [90,91,96,97]. Cette contribution peut provenir d'une différence du potentiel intramoléculaire entre les états haut et bas mise en jeu dans la transition, ou bien résulte d'un couplage entre les états internes de la molécule active (ro-vibration, résonances de Fermi ou de Coriolis). Cette contribution n'existe pas dans les spectres de rotation pure. Lors de nos expériences d'alignement, la température est toujours proche de 300 K. Or, en infrarouge seuls les modes d'étirement anti-symétrique ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) et de pliage dégénéré ( $667 \text{ cm}^{-1}$ ) sont actifs. Ainsi, la popula-

tion des niveaux vibrationnels associée est négligeable. Nous ne sommes donc pas concernés par la contribution vibrationnelle à l'élargissement. Le troisième terme de l'équation (2.39) prend en compte l'influence des collisions élastiques. Il correspond au terme de déphasage pur défini dans l'équation (2.30) page 46. Les collisions élastiques induisent une réorientation et un déphasage de la molécule sans transfert de population entre états rotationnels. Cette contribution est supposée faible mais, comme nous le verrons plus loin dans le manuscrit, elle peut être déterminée dans le cas d'expériences d'alignement moléculaire. Dans la prochaine section, nous allons montrer que les taux de transfert entre états ne peuvent être reliés à la matrice de relaxation que dans le cas de la branche  $Q$  isotrope ( $\Delta J = 0$ ).

### 2.2.3 Branche Raman $Q$ isotrope et taux de transfert

A notre connaissance, il n'existe pas de relation générale entre les taux de transfert  $k$  entre états rotationnels et la matrice de relaxation. Seul le cas de la branche  $Q$  isotrope permet de déterminer ces taux. Ils sont alors reliés aux éléments hors diagonaux de la matrice de relaxation au travers des sections efficaces de collisions  $\sigma^{K=0}$  [96] :

$$W_{if \rightarrow i'f'}^K = \langle v \rangle \sigma_{if \rightarrow i'f'}^K \quad \forall K \quad (2.40)$$

$$k_{if \rightarrow i'f'} = -\frac{1}{2\pi C} \langle v \rangle \sigma_{if \rightarrow i'f'}^{K=0} \quad (2.41)$$

$$\Rightarrow k_{if \rightarrow i'f'} = -\frac{1}{2\pi C} W_{if \rightarrow i'f'}^{K=0} \quad (2.42)$$

avec  $\langle v \rangle$  la vitesse statistique de la molécule radiative. Dans le cas de la branche  $Q$  les transitions se font entre des niveaux vibrationnels de même  $J$  ( $\Delta J = 0; if \rightarrow J$ ). Les taux de transfert sont communément exprimés en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{amagat}^{-1}$  ou  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ . Pour simplifier l'écriture, les tenseurs de rang  $K = 0$  ne porteront plus cet exposant. Nous pouvons alors relier le coefficient

d'élargissement  $\gamma_J$  aux taux de transfert au travers de la règle de somme [96] :

$$\begin{aligned}\gamma_J &= \sum_{J' \neq J} k_{J \rightarrow J'} \\ &= -\frac{1}{2\pi c} \sum_{J' \neq J} W_{J \rightarrow J'}\end{aligned}\tag{2.43}$$

qui est une propriété de la matrice de relaxation (uniquement dans le cas  $K=0$ ). Ainsi le coefficient d'élargissement de la raie  $J$  (dans la branche  $Q$ ) est donné par le taux global de transfert du niveau  $J$ . Cette règle n'est valable que dans le cas où l'élargissement vibrationnel est négligé. Dans le cas de la branche  $Q$ , la contribution élastique des collisions à l'élargissement spectral n'existe pas [96].

## 2.2.4 Détermination de la matrice de relaxation

Pour connaître la matrice de relaxation dans le cas de la branche  $Q$  isotrope, nécessaire pour déterminer les taux de transfert entre états, plusieurs voies sont possibles

- ▷ *Calculs semi-classiques et quantiques* : Ces deux méthodes [96] permettent de calculer complètement la matrice de relaxation mais elles nécessitent de longs temps de calcul, limitant la taille de la matrice modélisée. Cependant, elles sont parfois les seules méthodes envisageables.
- ▷ *Lois d'ajustement* : Une grande catégorie de méthodes consiste à postuler une expression analytique des éléments hors-diagonaux de la matrice de relaxation, dépendant de quelques paramètres libres. Ces méthodes [89,96,127] sont très utilisées car elles ne nécessitent de connaître que les largeurs de raie  $\gamma_J$ . Or ces termes diagonaux peuvent directement être extraits de l'étude expérimentale en pression des raies. Ces largeurs de raies sont également accessibles via des calculs (classiques, semi-classiques). Les paramètres libres sont alors déterminés de manière à ce que les largeurs de raies ajustées, par l'intermédiaire de la règle de somme (équation (2.43)), correspondent aux largeurs de raies connues

par ailleurs.

Dans notre étude, l'alignement moléculaire est produit à des températures autour de 300 K par une impulsion lumineuse (section 1.4.2 page 25) qui va venir exciter des niveaux rotationnels élevés ( $J > 60$ ). Nous utilisons donc des taux de transfert issus de lois d'ajustements.

### 2.2.4.1 Loi d'ajustement dynamique : ECS-(E)P

Il existe tout un florilège de lois. Nous avons choisi de suivre une loi de type ECS-(E)P [89, 96, 127], qui suit l'approximation Energy Corrected Sudden, (Exponential)Polynomial. Cette loi fait l'approximation IOS (Infinite Order Sudden approximation) qui consiste à négliger le mouvement de rotation de la molécule durant la collision. L'approximation ECS apporte une correction à l'approximation IOS. Initialement, le calcul des éléments de la matrice de relaxation  $W_{J \rightarrow J'}^{ECS-(E)P}$  se fait dans le cadre de transition Raman isotrope<sup>9</sup> (tenseur de rang  $K = 0$ ) de la branche  $Q$  ( $J_i = J_f$ ) :

$$W_{J \rightarrow J'}^{ECS-(E)P} = (2J' + 1) \exp\left(\frac{E_J - E_{J'}}{k_b T}\right) \quad (2.44)$$

$$\times \underbrace{\sum_{L=|J-J'|}^{J+J'} (2L+1) \begin{pmatrix} J & J' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2}_{\text{IOS}} W_{L \rightarrow 0}^{ECS-(E)P} \underbrace{\left(\frac{1 + \omega_{L,L-2}^2 \tau_c^2 / 24}{1 + \omega_{J,J-2}^2 \tau_c^2 / 24}\right)^2}_{\text{correction ECS}}$$

avec  $J_{>} = \max(J, J')$ ,  $\omega_{J,J-2} = (E_J - E_{J-2})/\hbar$  et  $\tau_c = l_c / \langle v \rangle$  ( $\langle v \rangle = \sqrt{8k_b T / \pi \mu}$  et  $\mu$  la masse réduite). Le dernier terme, dit d'adiabaticité, est la correction (ECS) à la loi IOS. Introduit par De Pristo [93], il rend compte de la durée finie des collisions. Dans ce terme apparaît la longueur<sup>10</sup>  $l_c$ , qui doit être ajustée. L'équation (2.44) nécessite de connaître les taux de transfert  $k_{L \rightarrow 0}$ . Ces taux n'étant pas connus nous devons postuler une expression analytique dont

<sup>9</sup>Une expression pour les rangs 0, 1 et 2 du tenseur de polarisabilité ainsi que pour toutes les branches est donnée dans [96, 135]

<sup>10</sup>Correspond à la portée du potentiel d'interaction



les paramètres sont à ajuster. Ces modèles sont complètement empiriques, i.e qu'ils ne reposent sur aucune justification théorique. La seule contrainte étant que  $W_{L \rightarrow 0}^{ECS-(E)P}$  doit décroître quand  $L$  augmente. Selon que l'expression est polynomiale ou exponentielle-polynomiale la loi est dite ECS-P ( $\beta = 0$ ) ou -EP [89, 96, 136] :

$$W_{L \rightarrow 0}^{ECS\bullet} = \frac{A_o}{[L(L+1)]^\alpha} \exp \left[ \frac{-\beta L(L+1)}{k_b T} \right] \quad (2.45)$$

où  $\bullet$  signifie *ECS - P* ou *-EP*. Afin d'extrapoler le modèle en température [94, 96], l'amplitude  $A_o$  peut s'écrire comme  $A_o = A_o(T_o) \left(\frac{T}{T_o}\right)^N$ , avec  $T_o$  une température de référence. Nous devons alors ajuster un nouveau paramètre :  $N$ . Nous avons utilisé des taux de transfert entre états rotationnels modélisés par une loi d'ajustement de type ECS-P ou -EP. Ces lois nécessitent l'ajustement des paramètres qui décrivent empiriquement les taux de transfert  $k_{L \rightarrow 0}$  (paramètres  $A_o$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) et la durée finie des collisions (paramètre  $\tau_c$ ). Cet ajustement se fait par rapport à des largeurs de raies calculées ou mesurées.

#### 2.2.4.2 Largeur de raie

Au début de nos travaux nous ne disposions que de largeurs de raies pour une gamme limitée de  $J$ . Déterminées expérimentalement ( spectroscopie double résonance [97],  $J \leq 34$ ) pour les systèmes CO<sub>2</sub>-Ar et CO<sub>2</sub>-He et calculs semi-classiques (modèle RB [137, 138],  $J \leq 60$ ) pour CO<sub>2</sub> pur. Or, pour des éclaircissements importants nous devons tenir compte des niveaux rotationnels plus élevés (figure 1.4 page 28). De plus, ces valeurs sont déterminées pour des branches autres que  $Q$  ou bien en Raman anisotrope, nécessitant alors certaines approximations supplémentaires afin d'obtenir les taux de transfert rotationnels.

Les résultats préliminaires présentés dans ce manuscrit, à des densités proches de 1, sont analysés avec ces modèles. Les plus fortes valeurs de  $J$  sont alors extrapolées à partir du modèle ECS-(E)P. Afin de pallier ces pro-

blèmes, nous avons collaboré avec S.V. Ivanov pour d'obtenir des valeurs de largeurs de raies rotationnelles pour ces hautes valeurs de  $J$ . Le modèle utilisé est basé sur la description classique du système [98, 99, 139–141]. Il nous a permis d'analyser les données à des pressions comprises entre 2 et 20 bar. Nous en proposons une brève description. Les largeurs de raies élastiques et inélastiques calculées sont reliées à la probabilité de collisions élastiques  $P_J^{el}$  entre deux molécules partenaires [99] :

$$\gamma_J^{inel} = \tilde{n}_p \left\langle v_{rel} \left( 1 - P_J^{el} \right) \right\rangle_{b, v_{rel}, 0, \omega_2} \quad (2.46)$$

$$\gamma_J^{el} = \tilde{n}_p \left\langle v_{rel} P_J^{el} \left[ 1 - \cos 2\eta \cdot \cos^4 \frac{\alpha}{2} \right] \right\rangle_{b, v_{rel}, 0, \omega_2} \quad (2.47)$$

avec  $\tilde{n}_p$  la densité du perturbateur,  $v_{rel}$  la vitesse relative des deux partenaires collisionnels et  $P_J^{el}$  la probabilité de collisions élastiques.  $\eta = \int_0^\infty [\omega(t) - \omega_J] dt$  est la quantité qui caractérise le déphasage rotationnel de la molécule radiative induit par la collision. Sa fréquence angulaire  $\omega$  est donnée avant la collision par<sup>11</sup>  $\omega_J = \frac{2B}{\hbar} \sqrt{J(J+1)}$ .  $\alpha$  est l'angle entre l'orientation avant et après la collision du moment angulaire de la molécule radiative. Ces deux angles sont déterminés après simulation de la trajectoire des molécules. Nous opérons un moyennage  $\langle \dots \rangle$  sur toutes les conditions initiales possibles des paramètres caractérisant la trajectoire :  $b$  le paramètre d'impact,  $v_{rel}$ ,  $0$  caractérise le moyennage sur toutes les orientations des axes moléculaires ainsi que des moments angulaires des deux molécules et  $\omega_2$  est la fréquence angulaire de la molécule perturbative.

Pour modéliser la trajectoire de la molécule perturbative, nous considérons que le perturbateur ( $P$ ) se déplace avec une vitesse relative  $\vec{v}_{rel}$  de norme  $v_{rel}$  vers la molécule radiative ( $A$ ) (figure 2.4). La distance qui sépare les deux partenaires collisionnels est donnée par le vecteur  $\vec{R}(t)$ . En coordonnées sphériques ce vecteur est caractérisé par sa norme  $\|\vec{R}(t)\|$  et les angles  $\theta$  et  $\varphi$ .

<sup>11</sup>Energie cinétique de rotation :  $E = \frac{1}{2} I \omega^2$  ;  $E = B J(J+1)$  et  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  (section 1.1.2 page 16)

Ils correspondent respectivement à l'angle de rotation du vecteur  $\vec{R}(t)$  autour de l'axe  $x$  et à l'angle entre le plan  $yz$  et  $\vec{R}(t)$ .

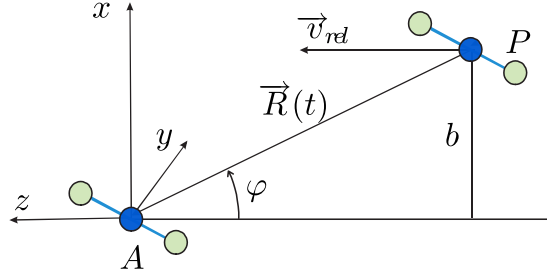


FIG. 2.4: Représentation des partenaires collisionnels  $A$  et  $P$  dans le repère  $(x,y,z)$ , de l'angle  $\varphi$  entre le plan  $yz$  et  $\vec{R}(t)$  (vecteur distance entre les deux partenaires). Les paramètres de collision : vitesse relative  $\vec{v}_{rel}$ , du perturbateur par rapport à la molécule radiative, et  $b$  paramètre d'impact sont également définis.

En l'absence de potentiel d'interaction entre  $A$  et  $P$ , le perturbateur passe à la verticale de la molécule radiative à une distance  $b$ , appelée paramètre d'impact. Initialement les deux molécules sont contenues dans le plan  $xz$  ( $\theta = 0$ ;  $\sin \varphi = b / \|\vec{R}(t)\|$ ). Lors de la collision, la molécule perturbative est déviée de sa trajectoire par la force associée au potentiel d'interaction  $V$ . La surface d'énergie potentielle (PES) intermoléculaire utilisée est indépendante de la vibration (rotateur rigide). Le potentiel considéré tient compte des interactions à courte portée qui agissent entre les atomes, modélisées par le potentiel de Lennard-Jones  $V_{aa}$ , et des interactions à longue portée entre les molécules de type quadrupole-quadrupole  $V_{Q_r Q_p}$  [99] :

$$V_{aa} = \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.48)$$

$$V_{Q_r Q_p} = \frac{3Q_r Q_p}{4R^5(t)} f(\theta_r, \theta_p, \varphi_r, \varphi_p). \quad (2.49)$$

Les paramètres  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  décrivent l'interaction entre l'atome  $i$  de la molécule radiative avec l'atome  $j$  de la molécule perturbative, distants de  $r_{ij}$ .  $Q_r$  et

$Q_p$  sont les moments quadrupolaires des molécules radiative et perturbative. Le potentiel  $V_{Q_r Q_p}$  dépend des coordonnées  $\theta_r, \theta_p, \varphi_r$ , et  $\varphi_p$  qui représentent respectivement l'angle entre l'axe moléculaire de la molécule radiative et perturbative avec le vecteur  $\vec{R}(t)$  et les angles azimutaux dans les repères fixes attachés aux molécules. La probabilité que la collision soit élastique est déterminée de manière directe<sup>12</sup> : à un temps suffisamment long après la collision, la vitesse angulaire de la molécule radiative nous permet de déduire une valeur de  $J'$ , donnée par la relation :

$$BJ'(J' + 1) = \frac{1}{2}I\omega^2(t = \infty). \quad (2.50)$$

Si la valeur de  $J$  n'a pas changé, la collision est élastique. Si la valeur de  $J$  n'est plus la même, la collision est inélastique. La probabilité que la collision soit élastique prend donc seulement 2 valeurs :

$$P_J^{el} = 1 \text{ si } J' = J \quad (2.51)$$

$$P_J^{el} = 0 \text{ si } J' \neq J. \quad (2.52)$$

	$CO_2 - CO_2$		$CO_2 - Ar$		$CO_2 - He$
	Semi-class.	Class.	Exp.	Class.	Semi-class.
$A_o$ ( $10^{-3}cm^1.atm^{-1}$ )	45	36.9	18.1	13.7	35.2
$l_c$ (Å)	1.4	1.79	3.43	7.7	0.54
$\beta$	0 (ECS-P)	0.009	0.02	0.029	0 (ECS-P)
$\alpha$	0.94	0.89	0.818	0.801	1.014

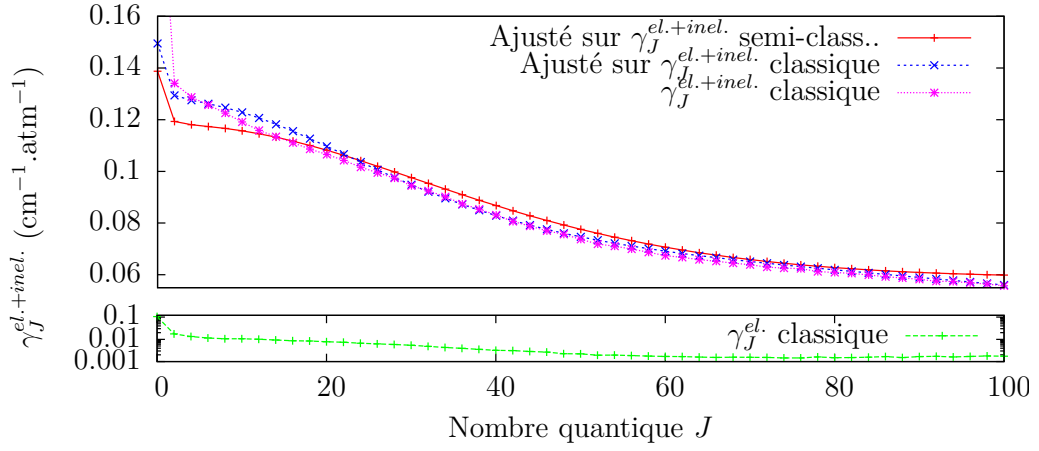
TAB. 2.3: Paramètres d'ajustement [97, 137, 138] de la loi ECS-(E)P utilisés pour modéliser les taux de transfert rotationnels. Ajustements sur des largeurs calculées classiquement (Class.), semi-classiquement (Semi-class.) ou bien ajustés sur des largeurs de raies déterminées expérimentalement (Exp.)

Les calculs faits par S.V Ivanov utilisent les surfaces de potentiel de Bouanich [142], de Parker-Snow-Pack [143] et de Korona et al. [144] pour décrire

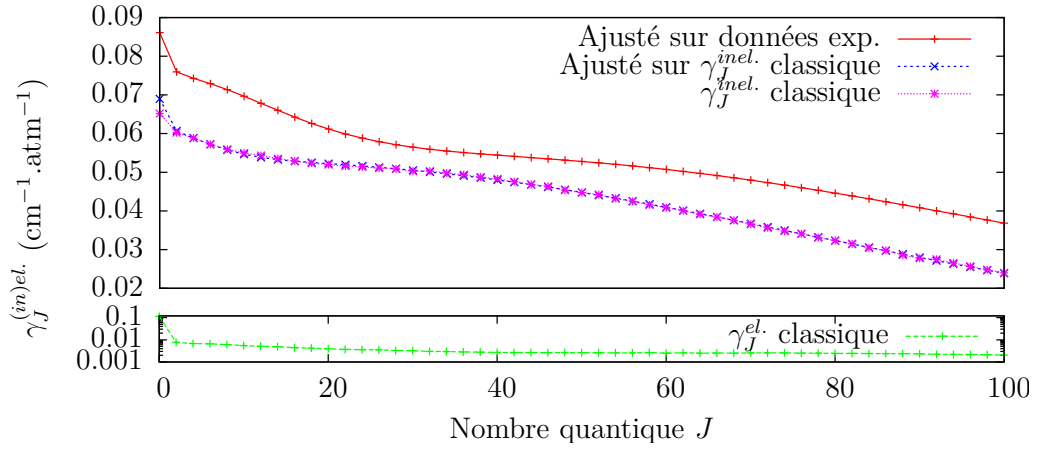
<sup>12</sup>Il existe une autre façon de procéder, basée sur le principe de correspondance entre mécanique quantique et classique, mais elle ne présente pas de résultats satisfaisants pour nos systèmes collisionnels. Elle est décrite dans la référence [99]

respectivement les systèmes  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  et  $\text{CO}_2\text{-He}$ . Nous n'avons pas encore fait d'étude pour le système  $\text{CO}_2\text{-He}$  avec le modèle classique. Les largeurs de raies obtenues sont comparées avec celles utilisées pour l'analyse des données préliminaires à 1 bar (figure 2.5). Les paramètres de la loi ECS-(E)P ajustés pour les différents systèmes sont présentés dans le tableau 2.3. Les paramètres ajustés sur des largeurs de raies calculées semi-classiquement ou bien déterminées expérimentalement étaient déjà connues [97, 137, 138]. Nous avons relancé la procédure d'ajustement afin de déterminer ceux modélisant les largeurs de raies calculées par S.V. Ivanov. Les coefficients d'élargissement ainsi ajustés reproduisent bien les largeurs de référence. Pour les systèmes  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  et  $\text{CO}_2\text{-He}$ , ces largeurs de raies nouvellement ajustées sont en bon accord avec celles utilisées précédemment. Par contre il existe un léger désaccord dans le cas de  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  où un écart de 10% est observé.

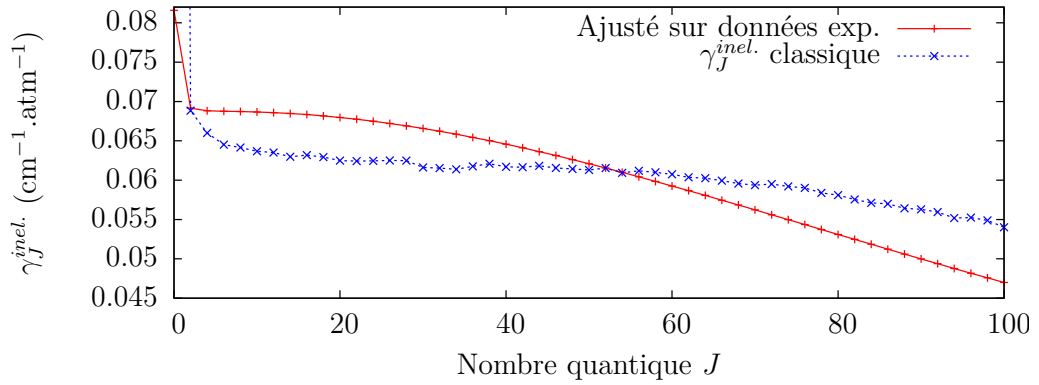
Le modèle utilisé par S.V Ivanov nous permet également de connaître séparément les contributions inélastique et élastique des collisions à l'élargissement des raies. L'importance relative de cette dernière contribution est faible (quelques pourcents), ce qui explique l'absence de données expérimentales concernant ces valeurs. En effet le recours à des lois d'ajustement ne permet pas d'atteindre une précision suffisante permettant la détermination de la contribution élastique à l'élargissement des largeurs de raies. Comme nous allons le voir, les expériences d'alignement moléculaire vont nous permettre de mesurer cette contribution.



(a)



(b)



(c)

FIG. 2.5: Largeurs de raies calculées classiquement, semi-classiquement ou expérimentales (contribution élastique et/ou inélastique). Comparaison avec l'ajustement ECS-(E)P. (a)  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ , (b)  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  et (c)  $\text{CO}_2\text{-He}$

## 2.3 Dynamique d'alignement et collisions

L'analyse de la dynamique d'alignement modifiée par les collisions se fait en décomposant l'équation (2.32) page 46 selon les éléments diagonaux et hors diagonaux. L'application de cette équation à l'alignement moléculaire implique que les états considérés sont les états rotationnels  $|J, M\rangle$ . De plus nous négligeons l'influence des collisions pendant l'interaction (approximation 3 page 48). Les équations présentées décrivent donc l'évolution de l'alignement moléculaire en milieu dissipatif après interaction avec le champ laser. L'influence respective des collisions sur la dynamique des cohérences et des populations du paquet d'ondes rotationnel est décrite par deux systèmes d'équations [84–86, 88] :

$$\frac{d\rho_{JM}^S}{dt} = - \sum_{J_1, M_1} \left[ k_{JM J_1 M_1} \rho_{JM}^S(t) - k_{J_1 M_1 JM} \rho_{J_1 M_1 J_1 M_1}^S(t) \right] \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{JM J' M'}^S}{dt} = & - \frac{i}{\hbar} (E_J - E_{J'}) \rho_{JM J' M'}^S(t) - \frac{1}{2} \sum_{J_1, M_1} [k_{JM J_1 M_1} + k_{J' M J_1 M_1}] \rho_{JM J' M'}^S(t) \\ & - \gamma_{JM J' M'}^{(pd)} \rho_{JM J' M'}^S(t). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Comme nous l'avons vu dans la section 1.3.2 page 23, l'interaction entre les molécules linéaires et une impulsion laser femtoseconde polarisée linéairement induit des cohérences entre états rotationnels, les éléments hors diagonaux de la matrice densité initialement nuls deviennent non nuls. Mais cette cohérence est créée sans changer la valeur de  $M$  des états initiaux, seuls les éléments matriciels hors diagonaux par rapport au nombre  $J$  sont non nuls. Les taux de transfert utilisés dans cette équation sont entre des états  $|J, M\rangle$  et proportionnels à la densité  $\tilde{n}_p$  de perturbateur. Or le modèle ECS-(E)P nous donne des taux de transfert pour lesquels la dépendance en  $M$  est intégrée. Cette dépendance en  $M$  des  $k_{JM J' M'}$  pouvant être négligée, les taux de transfert exprimés dans le modèle ECS-(E)P ( $k_{JJ'}$ ) sont reliés à ceux exprimés dans l'équation de

Liouville - von Neumann ( $k_{JM J'M'}$ , équation (2.32) page 46) par [95, 96] :

$$\tilde{n}_p k_{JJ'} = (2J' + 1) k_{JM J'M'}. \quad (2.55)$$

Pour simplifier l'écriture, nous considérons une densité de 1 amagat. Dans la pratique, tous les taux de transfert qui suivent doivent être multipliés par la densité  $\tilde{n}_p$ . Dans l'approximation  $k_{JM J'M'}$  indépendant de  $M$ , la règle de somme est toujours vérifiée et les éléments hors diagonaux de la matrice densité réduite  $\rho_{JM J'M'}^S(t)$  sont également indépendants de  $M$ . Nous retrouvons alors le principe de la balance détaillée pour les taux de transfert exprimés dans l'équation de Liouville :

$$\gamma_J = \sum_{J'} \underbrace{\overbrace{(2J' + 1)}^{\equiv \sum_{M'}}}_{k_{JJ'}} k_{JM J'M'} \quad (2.56)$$

$$k_{JM J'M'} \rho_{JM JM}^0 = k_{J'M' JM} \rho_{J'M' J'M'}^0. \quad (2.57)$$

Dans ces équations, les collisions élastiques sont décrites par les coefficients  $\gamma_{JM J'M'}^{(pd)}$ . Nous ne disposons pas de données expérimentales ou théoriques, sur ces coefficients. En effet le modèle classique présenté apporte une valeur  $\gamma_J^{(pd)}$  pour un niveau  $J$  donné, nous n'avons pas d'information sur la structure fine (les  $\gamma_{JM J'M'}^{(pd)}$ ). Nous décrivons alors les collisions élastiques par la valeur moyenne  $\bar{\gamma}^{(pd)}$ , indépendante de  $J$  (section 3.3.3.2 page 107). Nous allons maintenant analyser plus en détails la dynamique de l'alignement permanent et de l'alignement transitoire au moyen d'équations simplifiées.

Dans un mélange de concentration  $c_r$  de molécules radiatives ( $\text{CO}_2$  dans notre étude) et  $c_p$  de molécules perturbatives (noté  $X$ ), nous considérons que la correction de la densité (paragraphe 5 page 49) agit sur le coefficient d'élar-



gissement, et par conséquent sur les taux de transfert, par la relation :

$$\gamma = \underbrace{\tilde{n}_{CO_2} \gamma_{CO_2-CO_2}}_{c_r \gamma_{CO_2}} + \underbrace{\tilde{n}_X \gamma_{CO_2-X}}_{c_p \gamma_X} \quad (2.58)$$

$$\tilde{n}_{CO_2} = c_r n (1 + C_{CO_2} c_r n); \quad \tilde{n}_X = c_p n (1 + C_X c_p n) \quad (2.59)$$

où  $\tilde{n}$  est la densité corrigée du volume fini des molécules définie par l'équation (2.33) page 49,  $n$  la densité du gaz en amagat.

### 2.3.1 Alignement transitoire

L'équation (2.54) s'écrit en fonction des largeurs de raies par l'intermédiaire de la règle de somme (équation (2.43) page 54) :

$$\frac{d\rho_{JM'JM}^S(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(E_J - E_{J'})\rho_{JM'JM}^S(t) - \frac{1}{2}[\gamma_J + \gamma_{J'}]\rho_{JM'JM}^S(t) - \gamma_{JM'JM}^{(pd)}\rho_{JM'JM}^S(t). \quad (2.60)$$

Le premier terme est imaginaire pur. Il décrit l'oscillation des cohérences du paquet d'ondes rotationnel au cours du temps, dynamique indépendante des collisions et décrite dans la section 1.4.2 page 25. Les équations sont découplées. Nous pouvons formuler une expression analytique des cohérences :

$$\rho_{JM'JM}^S(t > t_f) = \rho_{JM'JM}^S(t_f) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_J - E_{J'})t} e^{-\tilde{k}_{JJ'}t} \quad (2.61)$$

$$\tilde{k}_{JJ'} = \frac{1}{2}[\gamma_J + \gamma_{J'}] + \gamma_{JM'JM}^{(pd)}. \quad (2.62)$$

En l'absence de collisions, nous retrouvons l'équation (1.37) page 27. Un élément  $\rho_{JM'JM}^S$  de la matrice densité réduite oscille à la fréquence  $\omega_J$ . Son amplitude décroît exponentiellement du fait des collisions. Le temps de décroissance dépend des taux de transfert. La quantification de l'alignement transitoire se fait au travers de la contribution hors-diagonale de l'opérateur  $\cos^2 \theta$  (section 1.3.2 page 23). La valeur moyenne se déduit de l'équation (2.54) au travers

de la relation (2.8) page 40 :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = \sum_{J \neq J', M} \rho_{JM J'M}^S(t) \beta_{J,M} \quad (2.63)$$

avec  $\beta_{J,M}$  les éléments matriciels de l'opérateur  $\cos^2 \theta$  (équation (1.26)). La variation de l'amplitude de l'alignement transitoire au cours du temps est donnée par la dérivée temporelle de la valeur moyenne  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t)$ , pour laquelle nous avons omis le terme de propagation :

$$\frac{d \langle \cos^2 \theta \rangle_c(t)}{dt} = \sum_{J \neq J', M} -\tilde{k}_{JJ'} \rho_{JM J'M}^S(t) \beta_{J,M}. \quad (2.64)$$

L'alignement transitoire présente une décroissance. En première approximation, nous pouvons considérer le cas où  $\tilde{k}_{JJ'}$  est indépendant de  $J$  et  $J'$ . L'alignement transitoire est alors donné par :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = e^{-\bar{k}t} \langle \cos^2 \theta \rangle_c(t = 0^+) \quad (2.65)$$

$$\bar{k} = \bar{\gamma} + \bar{\gamma}^{(pd)} \quad (2.66)$$

où  $\bar{\gamma}$  est la largeur moyenne inélastique. Le second terme ( $\bar{\gamma}^{(pd)}$ ) de l'équation (2.66), traduit l'influence des collisions élastiques sur l'alignement transitoire. Physiquement cela correspond à une collision qui ne va pas changer l'énergie de rotation de la molécule mais induire un déphasage du mouvement rotationnel et une réorientation du moment angulaire de la molécule radiative, ces deux effets ayant pour conséquence de détruire la cohérence du paquet d'ondes rotationnel. L'influence des collisions élastiques sur l'alignement opère uniquement sur l'alignement transitoire, au travers d'une contribution supplémentaire à la décroissance (figure 2.6).

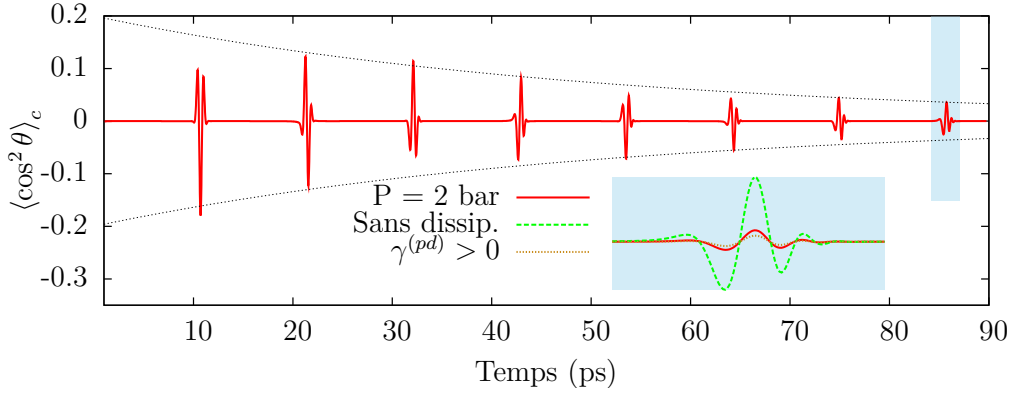


FIG. 2.6: Simulation de l'alignement transitoire (trait plein rouge) induit par une impulsion d'éclairement  $60 \text{ TW/cm}^2$  à 2 bar dans  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  (10%-90%) sans la contribution des collisions élastiques :  $\gamma^{(pd)} = 0$ . Le trait pointillé noir symbolise la décroissance de l'amplitude des transitoires d'alignement. L'encart présente un agrandissement du transitoire présent entre 84 et 87 ps. Le trait pointillé vert (-) rappelle le cas sans dissipation. Les points jaunes (..) présentent l'influence d'un  $\gamma^{(pd)} = 0.02 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

### 2.3.2 Alignement permanent

L'évolution de l'alignement permanent se base sur l'équation (2.53), qui s'écrit en fonction des largeurs de raies  $\gamma_J$  :

$$\frac{d\rho_{JM}^S(t)}{dt} = -\gamma_J \rho_{JM}^S(t) + \sum_{J_1, M_1} k_{J_1 M_1 J M} \rho_{J_1 M_1 J_1 M_1}^S(t). \quad (2.67)$$

Le premier terme de cette équation traduit le taux de dépopulation de l'état  $|J, M\rangle$ . Le second terme traduit la repopulation de cet état, somme des dépopulations de tous les autres états vers le niveau  $J$ . L'évolution de l'alignement permanent est alors donnée par un système d'équations couplées. L'influence des collisions sur la dynamique des populations opère seulement au travers des collisions inélastiques, la quantification de l'alignement permanent se faisant au travers de la contribution diagonale de l'opérateur  $\cos^2 \theta$ . La valeur moyenne

de celui-ci se déduit de l'équation (2.53) :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_p(t) = \sum_{J,M} \rho_{JM}^S(t) \alpha_{J,M} \quad (2.68)$$

avec  $\alpha_{J,M}$  les éléments matriciels de l'opérateur  $\cos^2 \theta$  (équation (1.25)). L'évolution de l'alignement permanent est donnée par la dérivée temporelle de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p(t)$  :

$$\frac{d \langle \cos^2 \theta \rangle_p(t)}{dt} = \sum_{J,M} -\gamma_J \rho_{JM}^S(t) \alpha_{J,M} + \sum_{J,M} \sum_{J_1, M_1} k_{J_1 M_1, JM} \rho_{J_1 M_1}^S(t) \alpha_{J,M}. \quad (2.69)$$

Aux temps longs, le système retourne à l'équilibre thermodynamique. Le premier terme, qui induit une décroissance de l'alignement permanent, est donc prépondérant par rapport au second terme. A priori nous ne pouvons pas juger de l'importance relative de la repopulation par rapport à la dépopulation. Nous pouvons cependant l'estimer en ajustant l'alignement permanent par une exponentielle décroissante. En effet, dans le cas extrême où la repopulation est négligeable devant la dépopulation, l'évolution de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p(t)$  est seulement donnée par le premier terme. De plus si nous négligeons la dépendance en  $J$  des largeurs  $\gamma_J$ , nous pouvons remplacer ces derniers par une largeur moyenne  $\bar{\gamma}$  :

$$\frac{d \langle \cos^2 \theta \rangle_p(t)}{dt} = -\bar{\gamma} \underbrace{\sum_{J,M} \rho_{JM}^S(t) \alpha_{J,M}}_{\langle \cos^2 \theta \rangle_p(t)}. \quad (2.70)$$

La décroissance de l'alignement permanent est alors donnée par une exponentielle décroissante de constante de temps  $\bar{\gamma}$ . Cette constante présente une forte dépendance en éclairage. Nous avons ajusté les traces simulées d'alignement permanent et transitoire par des exponentielles décroissantes et représenté sur la figure 2.7 leur dépendance en éclairage pour une pression de 2 bar dans le cas de CO<sub>2</sub>-Ar (10% - 90 %). Le résultat de cet ajustement est présenté sur la figure 2.8

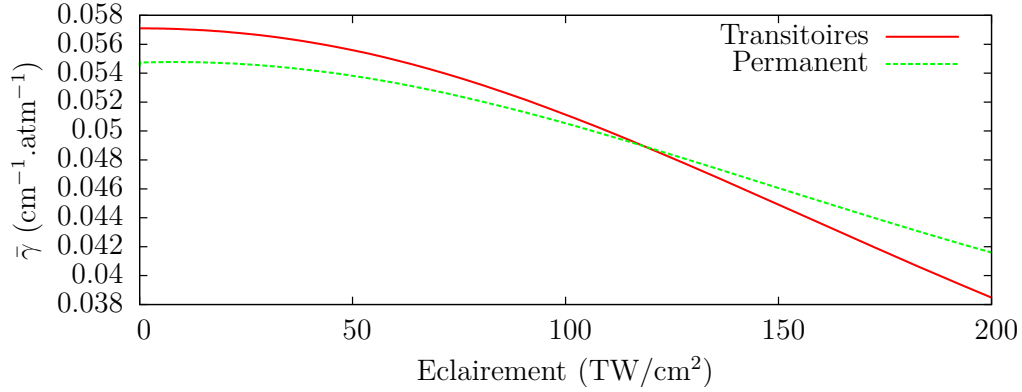


FIG. 2.7: Evolution en éclaircissement du taux de décroissance obtenu après ajustement des simulations d’alignement permanent et transitoire par des exponentielles décroissantes pour une pression de 2 bar dans le cas de CO<sub>2</sub>-Ar (10% - 90 %)

Les taux de décroissance ajustés décroissent avec l’éclaircissement. En effet, plus l’éclaircissement est important, plus le paquet d’ondes rotationnel excité est centré autour de  $J$  élevés, dont les largeurs de raies sont plus faibles. Dans l’approximation  $\gamma_J$  indépendant de  $J$  et repopulation négligeable, les taux devraient être identiques quand nous comparons alignement permanent et transitoire. Or aux faibles éclaircissements la décroissance de l’alignement permanent est plus lente que celle des transitoires, mais plus rapide lorsque nous augmentons l’éclaircissement. Cependant ces différences sont modérées et les largeurs moyennes ajustées sont du même ordre de grandeur que les largeurs de raies dépendantes de  $J$ . Ce qui tend à montrer que l’influence de la repopulation sur la décroissance de l’alignement permanent est faible, les différences observées étant plutôt liées à la dépendance en  $J$  des largeurs.

Nous ne pouvons pas a priori estimer la largeur moyenne nous permettant de modéliser la dynamique de l’alignement permanent par une décroissance exponentielle. En effet cette largeur dépend du paquet d’ondes rotationnel créé, qui évolue lui-même au cours du temps. En première approximation nous

pouvons donc considérer qu'en l'absence de collisions élastiques ( $\bar{\gamma}^{(pd)} = 0$ ), l'alignement permanent et l'alignement transitoire ont le même taux de décroissance. Nous retrouvons le résultat bien connu dans le cas des équations de Bloch optiques [145], où les constantes de temps associées à la décroissance des populations  $T_1$  et des cohérences  $T_2$  et  $T_2^*$  (respectivement contributions inélastique et élastique), sont reliées entre elles par  $T_2^{-1} = T_1^{-1} + T_2^{*-1}$ . Les expériences d'alignement moléculaire, en comparant la décroissance de l'alignement transitoire et permanent, sont donc d'un grand intérêt dans la détermination expérimentale du terme de déphasage pur  $\bar{\gamma}^{(pd)}$ .

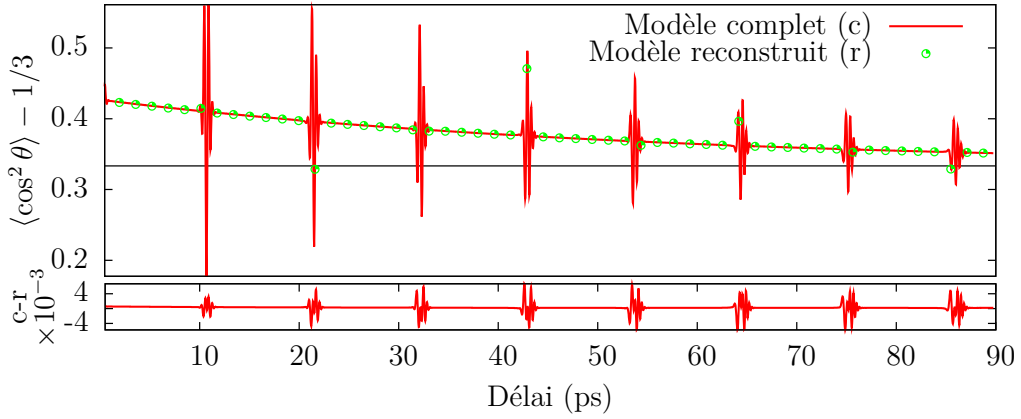


FIG. 2.8: Résultat de l'ajustement des simulations d'alignement permanent et transitoire par des exponentielles décroissantes pour une pression de 2 bar dans le cas de  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  (10% - 90 %) à un éclaircissement de  $114 \text{ TW/cm}^2$ .

# CHAPITRE 3

---

## Méthodes de mesure de l'alignement

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Méthodes destructives et "tout optique" . . . . .</b>	<b>73</b>
3.1.1	Méthodes destructives . . . . .	73
3.1.2	Méthodes "tout optique" . . . . .	74
<b>3.2</b>	<b>Spectroscopie de polarisation : RIPS . . . . .</b>	<b>76</b>
3.2.1	Principe de la mesure . . . . .	79
3.2.2	Régime de faible biréfringence : Signal homodyne et hétérodyne . . . . .	81
3.2.2.1	Signal homodyne . . . . .	81
3.2.2.2	Signal hétérodyne . . . . .	82
3.2.3	Longueur d'interaction . . . . .	82
3.2.3.1	Influence sur le signal expérimental . . . . .	83
3.2.3.2	Estimation . . . . .	85
<b>3.3</b>	<b>Interprétation du signal mesuré en RIPS . . . . .</b>	<b>88</b>
3.3.1	Procédure d'ajustement . . . . .	88
3.3.1.1	Eclairement et oscillateur local . . . . .	89
3.3.1.2	Effet de volume . . . . .	91
3.3.2	Résultats à 1 bar . . . . .	93
3.3.2.1	Alignement transitoire . . . . .	94
3.3.2.2	Alignement permanent . . . . .	97

3.3.3	Résultats entre 2 et 20 bar : détermination du dé-	
	phasage pur . . . . .	101
3.3.3.1	Saturation de l'alignement . . . . .	103
3.3.3.2	Ajustement avec $\gamma^{(pd)}$ classique . . . . .	107
3.3.3.3	Détermination d'un $\gamma^{(pd)}$ optimum . . . . .	110
3.3.3.4	Prise en compte de la dépendance en $J$ . . . . .	112
<b>3.4</b>	<b>Conclusions et perspectives . . . . .</b>	<b>114</b>

---



Dans les chapitres précédents, nous avons défini l'alignement moléculaire comme étant le confinement d'un (ou plusieurs) axes de la molécule le long d'un (ou plusieurs) axes fixes. Nous avons établi que ce confinement résultait de l'excitation non résonnante du paquet d'ondes rotationnel par une impulsion lumineuse et mis en évidence différents comportements, en fonction de la durée temporelle de l'impulsion lumineuse. En particulier nous avons montré que lorsque cette durée est très courte devant la période de rotation de la molécule, l'impulsion induit des cohérences entre les niveaux rotationnels qui vont être responsables d'un réalignement périodique des molécules en l'absence de champ laser.

De plus, l'utilisation d'impulsions très intenses (valeurs typiques utilisées  $> 1 \text{ TW/cm}^2$ ) permet de modifier la distribution de population rotationnelle créant ainsi un alignement permanent. Nous avons ensuite montré que lorsque la densité du gaz de molécules étudiées est suffisamment importante pour que la molécule ne soit plus considérée comme isolée, nous devons alors prendre en compte l'influence des collisions, entre les différentes entités constituant le gaz, sur la dynamique d'alignement. En particulier, nous avons montré que les collisions détruisent les cohérences et par conséquent la contribution transitoire à l'alignement, mais également induisent un retour à l'équilibre thermodynamique de la distribution de population dissipant ainsi l'alignement permanent.

Nous avons alors montré que les collisions élastiques et inélastiques agissaient différemment sur ces deux types d'alignements, offrant ainsi la possibilité de discerner expérimentalement la contribution élastique et inélastique des collisions. Attachons nous maintenant à présenter les différentes méthodes de mesure de l'alignement moléculaire ainsi que les résultats obtenus mettant en évidence ces deux contributions.

## 3.1 Méthodes destructives et "tout optique"

### 3.1.1 Méthodes destructives

Ces méthodes [54, 55, 57, 65–67, 70, 106, 146–150] sont basées sur le principe suivant. A un délai  $\tau$ , après interaction avec l'impulsion d'alignement (impulsion pompe), une deuxième impulsion est utilisée pour produire une photodissociation. Si le processus dissociatif est plus court que la période de rotation de la molécule ("recoil approximation"), alors l'analyse de la distribution angulaire des fragments nous renseigne sur l'orientation de la molécule au délai  $\tau$ . Les phénomènes dissociatifs utilisés sont de deux types :

- ▷ explosion coulombienne [65, 66, 147]
- ▷ transition résonnante vers un état dissociatif [55, 57]

Un exemple des images obtenues dans le cas de  $I_2$  est présenté sur la figure 3.1

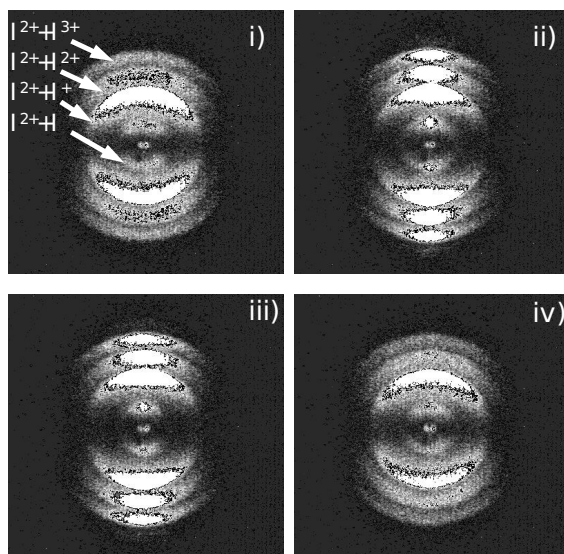


FIG. 3.1: Images brutes, tirées de [106], obtenues par photodissociation moléculaire dans  $I_2$ . i) avant passage de l'impulsion pompe, ii) pompe et sonde au même délai, iii) sonde 219 ps après passage de la pompe (alignement) et iv) sonde 225 ps après passage de l'impulsion pompe (délocalisation)

C'est par ce type de méthode qu'a été démontrée expérimentalement la création d'une dynamique d'alignement moléculaire en régime non-adiabatique [64].

Elles présentent l'avantage de nous renseigner sur la distribution angulaire de la molécule, dont nous pouvons déduire une valeur quantitative de l'alignement. Cependant, ces méthodes présentent des inconvénients. Premièrement, la mesure de la distribution angulaire de la molécule se faisant par dissociation de celle-ci, elle ne peut être effectuée en parallèle d'une étude utilisant la molécule alignée (méthodes destructives). Deuxièmement, le dispositif permettant la détection des fragments (spectromètre à temps de vol) n'autorise de travailler qu'à des densités faibles. L'équipe PFL a mis au point un grand nombre de techniques non-destructives dites "tout-optique", permettant de s'affranchir de ces contraintes.

### 3.1.2 Méthodes "tout optique"

Les méthodes "tout optique" utilisent une impulsion sonde de faible éclaircissement, donc ne venant pas perturber la dynamique initiée par l'impulsion pompe. La mesure de l'alignement s'opère alors au travers de la mesure de certaines caractéristiques optiques du milieu aligné [61, 62, 73, 78, 151–153]. En particulier, si celui-ci est isotrope en l'absence d'un quelconque état d'alignement (ce qui est vrai pour les gaz), il va devenir anisotrope dès lors que les molécules présenteront un axe d'alignement préférentiel : confondu avec l'axe de polarisation de l'impulsion pompe dans le cas de l'alignement ou bien dans un plan perpendiculaire à l'axe d'alignement dans le cas de la délocalisation planaire. La modification des indices de réfraction, résultant de l'orientation des molécules linéaires, est donnée par la contribution de Langevin à l'effet Kerr optique [113] :

$$n_{ij}^2 - \delta_{ij} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \alpha_{ij} \text{ avec } i, j = 1, 2, 3 \quad (3.1)$$

avec  $\alpha_{ij}$  défini par l'équation (1.10) page 20. Les indices selon les axes  $x, y$  et  $z$  sont respectivement donnés par  $n_{11}, n_{22}$  et  $n_{33}$  et seront notés  $n_x, n_y$  et  $n_z$ . En utilisant l'équation (1.10) page 20, nous pouvons écrire les indices parallèle

et perpendiculaire (à l'axe d'alignement) en fonction de leur variation  $\Delta n_i$  par rapport à l'indice dans le cas isotrope ( $n_o$ ). L'équation (3.1) s'écrit alors :

$$(n_o + \Delta n_{//})^2 = 1 + \frac{\rho}{\epsilon_o} (\bar{\alpha} + \Delta\alpha (\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)) \quad (3.2)$$

$$(n_o + \Delta n_{\perp})^2 = 1 + \frac{\rho}{\epsilon_o} (\bar{\alpha} + \Delta\alpha (\langle \sin^2 \theta \sin^2 \Psi \rangle - 1/3)) \quad (3.3)$$

$$n_o^2 = 1 + \frac{\rho \bar{\alpha}}{\epsilon_o}. \quad (3.4)$$

Nous rappelons (section 1.2.2 page 18) que  $\bar{\alpha} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{//})/3$  est la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité et que  $\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$  caractérise l'anisotropie de polarisabilité. Dans notre étude, les variations d'indice typiques que nous induisons au travers de l'alignement sont de l'ordre de  $10^{-5}$  à quelques  $10^{-4}$ . L'indice isotrope des gaz étant approximativement 1, nous pouvons exprimer les variations d'indices  $\Delta n_{//}$  et  $\Delta n_{\perp}$  en prenant le terme au premier ordre du développement de Taylor [62] de l'équation (3.2) :

$$\Delta n_{//} \simeq \frac{\rho \Delta\alpha}{2n_o \epsilon_o} (\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3) \quad (3.5)$$

$$\Delta n_{\perp} = -\frac{1}{2} \Delta n_{//}. \quad (3.6)$$

La distribution angulaire selon l'angle  $\Psi$  n'étant pas perturbée par l'interaction avec une impulsion pompe polarisée linéairement, la valeur moyenne  $\sin^2 \Psi$  vaut alors 1/2. Les équations (3.5) et (3.6) nous montrent que la variation globale d'indice  $\Delta n_n^{\text{glob}} = 2\Delta n_{\perp} + \Delta n_{//}$  est nulle, ce qui est attendu du fait de l'origine orientationnelle de la contribution de Langevin (il n'y a pas redistribution d'énergie). Le milieu présente alors une biréfringence :

$$\Delta n = \Delta n_{//} - \Delta n_{\perp} \quad (3.7)$$

$$\Delta n \simeq \frac{3\rho \Delta\alpha}{4n_o \epsilon_o} (\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3). \quad (3.8)$$

Les techniques "tout optique" utilisées dans l'équipe vont venir mesurer par

un faisceau sonde, soit la biréfringence induite (RIPS [62]), soit la variation d'indice selon l'axe parallèle ou perpendiculaire (cross-defocusing [61]). Nous pouvons également utiliser deux impulsions pompes croisées (Mélange dégénéré à 4 ondes : DFWM [73]). Par addition des champs, elles vont induire une modulation d'indice créant ainsi un réseau. La diffraction d'un faisceau sonde envoyé sur ce réseau nous renseigne sur l'état d'alignement du système. Parmi l'ensemble de ces techniques nous n'avons, dans le cadre de l'étude sur l'alignement moléculaire, utilisé que la technique RIPS de mesure de la biréfringence. Cette technique offre l'avantage d'être à la fois facile à mettre en place (contrairement au DFWM qui met en jeu 3 faisceaux, superposés spatialement et synchronisés temporellement) et sensible seulement à la biréfringence (en régime post impulsion) induite par l'alignement (contrairement au cross defocusing qui est très sensible aux électrons produits en parallèle de l'alignement). Le lecteur trouvera dans la référence [107] le développement théorique complet concernant les méthodes de cross defocusing et DFWM.

## 3.2 Spectroscopie de polarisation : RIPS

La méthode RIPS, Raman Induced Polarisation Spectroscopy, nous permet de mesurer la biréfringence induite (équation (3.8)) par l'alignement moléculaire, alignement produit par une succession de transitions Raman (section 1.4.2 page 25). Ce nom provient du fait qu'en régime de champ faible, la transformée de Fourier du signal temporel nous donne le spectre rotationnel de la molécule étudiée [154]. Plus rigoureusement, nous devrions en régime de champ fort employer le terme de technique de polarisation. Mais par souci de simplification nous utilisons l'acronyme RIPS. Le schéma expérimental est présenté sur la figure 3.2

La source laser produit un train d'impulsions polarisées linéairement à une cadence maximale de 1 kHz, et dont la longueur d'onde est centrée autour

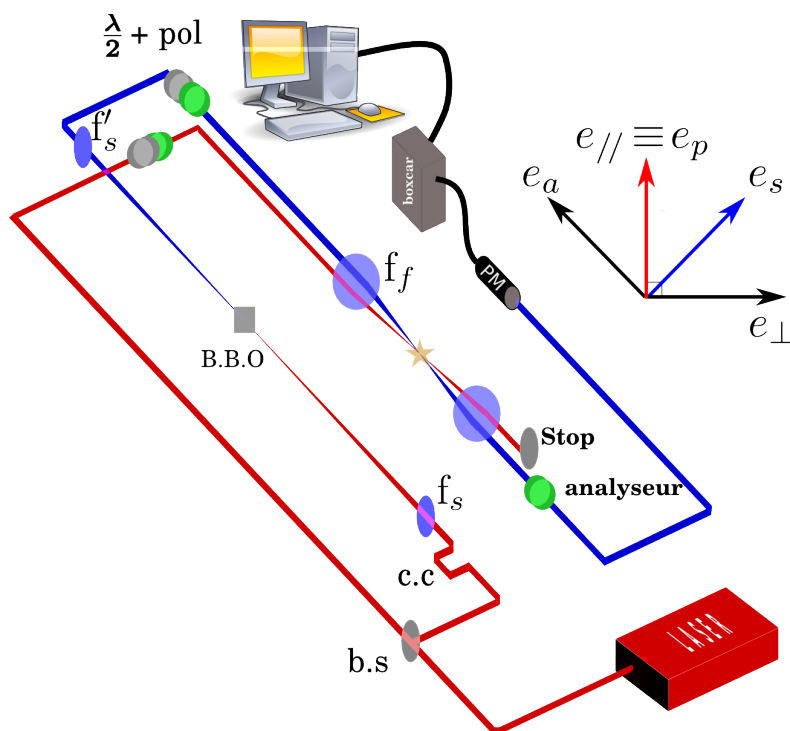


FIG. 3.2: Schéma de la configuration expérimentale RIPS dans le cas du doublement de fréquence de l'impulsion sonde. b.s : lame séparatrice (silice), c.c : coin de cube, B.B.O : cristal doubleur,  $f_s$  et  $f_f$  : lentille de focalisation, pol : polariseur,  $\lambda/2$  : lame demi-onde, PM : Photomultiplicateur,  $e_s$  et  $e_p$  polarisation des champs sonde et pompe et  $e_a$  orientation de l'axe neutre de l'analyseur

de 800 nm. La largeur à mi-hauteur de ces impulsions est de 100 fs et leur énergie de  $800 \mu J$ . Nous créons les deux impulsions pompe et sonde par l'intermédiaire d'une lame séparatrice. L'impulsion transmise, avec un coefficient de transmission d'environ 90%, est l'impulsion pompe. L'impulsion réfléchie constitue alors la sonde. Nous focalisons les impulsions pompe et sonde par une lentille de focale  $f_f$  dans une cuve statique.

Dans certains cas, que nous discuterons plus loin dans le manuscrit, nous devons être capables de séparer spectralement la pompe et la sonde. Nous devons alors ajouter sur le trajet de la sonde un cristal doubleur (B.B.O). L'impulsion sonde est alors convertie en un faisceau à 400 nm. Mais la faible énergie contenue dans l'impulsion sonde ( $\leq 2 - 3 \mu J$ ) impose de focaliser cette

dernière dans le cristal au moyen d'une lentille de longueur focale  $f_s = 750$  mm (afin de satisfaire à l'acceptance angulaire du cristal), recollimatée ensuite par une seconde lentille  $f'_s$  (pour des raisons d'encombrement la focale utilisée est dans nos études de 500 mm, réduisant alors le diamètre du faisceau). Dans cette configuration où l'impulsion sonde est doublée en fréquence, la lentille de focalisation  $f_f$  est alors une lentille achromat, i.e la distance de focalisation ne dépend pas de la longueur d'onde du faisceau.

La configuration de mesure RIPS implique que la polarisation de la pompe et de la sonde soit linéaire. L'orientation des axes de polarisation est contrôlée par des polariseurs. En ajoutant une lame produisant un déphasage de l'impulsion de  $\pi/2$  ( $\lambda/2$ ) nous pouvons, en association avec le polariseur, contrôler l'énergie des impulsions. Un coin de cube placé sur une ligne motorisée, se déplaçant le long de l'axe de propagation de la sonde, nous permet de contrôler le délai entre les impulsions pompe et sonde. Le faisceau sonde est détecté par un photomultiplicateur, relié à un intégrateur à porte et à un système d'acquisition. Ce système nous permet de faire varier le délai ( $\tau$ ) entre la pompe et la sonde (par pas typique de 20 fs), mais également de contrôler le nombre d'impulsions considérées pour enregistrer chaque point. Afin d'obtenir un bon compromis entre temps d'acquisition et rapport signal sur bruit, ce nombre d'impulsions est typiquement compris entre 50 et 200. Le temps d'acquisition d'une trace peut alors prendre jusqu'à 20 min pour les délais allant jusqu'à 120 ps.

Les faisceaux sonde et pompe ne sont pas confondus avant focalisation dans la cuve. Ils présentent donc un angle de croisement. Ce croisement s'avère crucial en ce qui concerne les effets liées à la longueur d'interaction, à l'effet de volume que nous développerons plus loin mais également afin de pouvoir séparer spatialement la pompe et la sonde avant de récolter le signal de celle-ci sur le photomultiplicateur. Nous pouvons cependant noter le cas particulier où les faisceaux se croisent avec un angle de  $90^\circ$ . En utilisant une impulsion sonde non focalisée, il est possible d'imager ce qui se passe selon l'axe de

propagation de la pompe sur une caméra. Ce dispositif, appelé FTOP [58], est largement présenté dans la référence [100]. C'est une mesure monocoup qui permet d'obtenir en une seule image la dépendance en délai et en éclaircissement de l'alignement. Cependant l'analyse des données est alors complexe. De plus elle nécessite une cuve permettant le croisement à  $90^\circ$  des faisceaux pompe et sonde, cuve que nous ne possédons pas pour des études à hautes densités.

### 3.2.1 Principe de la mesure

Une impulsion pompe, polarisée linéairement, est focalisée dans le milieu gazeux créant la dynamique d'alignement (alignement permanent et transitoire). La biréfringence correspondante est mesurée par une impulsion sonde, également polarisée linéairement, mais dont l'axe est tourné de  $45^\circ$  par rapport à la polarisation de la pompe. Nous pouvons modéliser le signal en considérant l'impulsion sonde comme une onde plane de la forme  $\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau) = \mathcal{E}_{sonde}^0 \exp(i\omega(t - \tau))\mathbf{e}_s$  que nous décomposons selon les axes  $\perp$  et  $\parallel$  (Configuration des axes rappelée sur la figure 3.2 page 77) :

$$\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau) = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{E}_{sonde}^0 \exp(i\omega(t - \tau))(\mathbf{e}_\perp + \mathbf{e}_\parallel). \quad (3.9)$$

Après être passées dans le gaz de molécules alignées, les composantes du champ selon  $\perp$  et selon  $\parallel$  n'ont pas subi le même déphasage du fait de la biréfringence induite. Le champ sonde s'écrit alors :

$$\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau) = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{E}_{sonde}^0 \exp(i(\omega(t - \tau) + \varphi_0(t))) \left[ \exp(i\varphi_{NL}(t))\mathbf{e}_\parallel + \mathbf{e}_\perp \right]. \quad (3.10)$$

Le terme  $\exp(i\varphi_0)$  est dû au déphasage de l'onde durant sa propagation et est lié à l'indice linéaire. Agissant simultanément sur les axes  $\parallel$  et  $\perp$ , ce déphasage peut être omis pour simplifier l'écriture. Le terme  $\varphi_{NL}(t)$  représente le déphasage non linéaire dû à la biréfringence induite dans le milieu. Il s'exprime



par :

$$\varphi_{NL}(t) = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n(t) \quad (3.11)$$

où  $l$  représente la distance de propagation,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau sonde et  $\Delta n(t)$  la biréfringence induite définie par l'équation 3.8. La polarisation est ainsi devenue elliptique. Nous plaçons après le volume d'interaction un analyseur orienté à  $90^\circ$  par rapport à la polarisation initiale de la sonde. Le signal qui passe au travers de l'analyseur est récolté par un photomultiplicateur (PM) :

$$\mathcal{E}_{RIPS}(t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_{sonde}^0 e^{i\omega(t-\tau)} \left[ \exp\left(-i\frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n(t)\right) - 1 \right] \mathbf{e}_a. \quad (3.12)$$

Lorsque le milieu présente un alignement ou une délocalisation planaire, la biréfringence induite (respectivement  $> 0$  et  $< 0$ ) rend la polarisation de l'impulsion sonde elliptique. Le signal qui passe au travers de l'analyseur est alors modulé par l'alignement. L'intensité reçue par le détecteur est donnée par [63] :

$$I_{RIPS}(\tau) \propto \int_{-T_D/2}^{+T_D/2} |\mathcal{E}_{RIPS}(t)|^2 dt \quad (3.13)$$

avec  $T_D$  le temps de réponse du détecteur. En général  $T_D$  est beaucoup plus grand que la largeur temporelle de  $|\mathcal{E}_{RIPS}(t)|^2$ . Nous pouvons donc prendre les bornes d'intégration à l'infini. De plus si dans l'expression (3.12) de  $\mathcal{E}_{RIPS}$  nous remplaçons  $\Delta n$  par son expression définie par (3.8), nous obtenons :

$$I_{RIPS}(\tau) = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \exp\left(-i\frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n(t)\right) - 1 \right| \mathcal{E}_{sonde}(t - \tau) \Big|^2 dt \quad (3.14)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2\left(\frac{\pi l}{\lambda} \Delta n(t)\right) |\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau)|^2 dt. \quad (3.15)$$

Cette expression s'exprime sous la forme d'un produit de convolution pour

donner :

$$I_{RIPS}(\tau) = \left[ \sin^2 \left( \frac{\pi l}{\lambda} \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} \left( \langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 \right) \right) \otimes |\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau)|^2 \right]. \quad (3.16)$$

Dans le cas général nous remarquons que, pour pouvoir simuler les traces expérimentales RIPS, il va être nécessaire de connaître la longueur d'interaction  $l$ . Or ce paramètre est difficilement déterminable expérimentalement. Nous devons donc l'ajuster sur l'expérience. Toutefois, la plupart du temps les conditions expérimentales font que  $\Delta n \ll 1$  ( $\Rightarrow \sin(\bullet) \simeq \bullet$ ). Ce paramètre ne nécessite alors pas d'être connu car il agit seulement comme un facteur d'amplitude, ne modifiant pas qualitativement la trace d'alignement.

### 3.2.2 Régime de faible biréfringence : Signal homodyne et hétérodyne

#### 3.2.2.1 Signal homodyne

Nous pouvons simplifier l'expression du champ transmis en considérant que l'épaisseur traversée est toujours la même et que la différence d'indice est très petite :  $\Delta n \ll 1$ . L'équation (3.12) s'exprime alors par :

$$\mathcal{E}_{RIPS}(t) \propto i \frac{\Delta n(t)}{2} \mathcal{E}_0 e^{i\omega(t-\tau)} \mathbf{e}_a. \quad (3.17)$$

Le champ RIPS est donc directement proportionnel à la biréfringence induite par l'alignement des molécules. L'intensité reçue par le détecteur est donnée par :

$$I_{RIPS}(\tau) \propto \left[ \left( \langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 \right)^2 \otimes \mathcal{E}_{sonde}^2(t) \right]_{t=\tau}. \quad (3.18)$$

Ainsi le signal expérimental est proportionnel à  $(\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3)^2$ . La relation (3.18) montre que le signal mesuré ne donne pas d'information sur le signe de la biréfringence. Nous ne savons pas si le signal observé correspond à un alignement ou une délocalisation planaire. Nous parlons de signal homo-

dyne [154].

### 3.2.2.2 Signal hétérodyne

Nous pouvons expérimentalement avoir accès au signe du signal en faisant une mesure hétérodyne [75, 154]. Pour ce faire, nous ajoutons volontairement sur le trajet de la sonde, entre polariseur et analyseur croisés, un élément biréfringent donnant un oscillateur local noté  $C$ , dont nous pouvons contrôler le signe et l'amplitude. Le signal est alors donné par :

$$I_{RIPS}^C(\tau) \propto \left[ \left( \langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 \right) + C \right]^2 \otimes \mathcal{E}_{sonde}^2(t) \Big|_{t=\tau}. \quad (3.19)$$

Cette biréfringence volontaire  $C$  est créée par le biais d'une lame de silice sur laquelle nous appliquons des contraintes mécaniques. Par rotation de cette lame nous pouvons contrôler l'amplitude et le signe de la biréfringence (ce dispositif est une lame de phase). Nous faisons deux mesures homodynes, avec pour chacune d'entre elle un oscillateur local de même amplitude mais de signe opposé. En soustrayant ces deux traces, nous obtenons un signal expérimental proportionnel à  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3$  :

$$I_{RIPS}^{+|C|}(\tau) - I_{RIPS}^{-|C|}(\tau) \propto \left[ 4|C| \left( \langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 \right) \otimes \mathcal{E}_{sonde}^2(t) \right]_{t=\tau}. \quad (3.20)$$

Le signal hétérodyne nous donne donc l'information sur le signe de la biréfringence mesurée.

### 3.2.3 Longueur d'interaction

Dans cette section nous étudions le domaine de validité de l'approximation des faibles biréfringences. Dans un premier temps nous étudions l'influence sur les traces expérimentales d'une longueur d'interaction n'autorisant pas de faire cette approximation, puis nous en proposons une estimation.

### 3.2.3.1 Influence sur le signal expérimental

Avant d'estimer la longueur d'interaction, nous proposons d'étudier l'effet de ce paramètre sur les traces d'alignement. Pour ce faire nous fixons la longueur d'interaction à deux valeurs : 1.5 et 2 mm. La figure 3.3 présente les simulations obtenues pour un éclairement de  $50 \text{ TW/cm}^2$  et une pression de 5 bar (4.691 amagat) dans  $\text{CO}_2$  pur. L'éclairement moyen testé est cohérent avec les valeurs appliquées dans nos expériences.

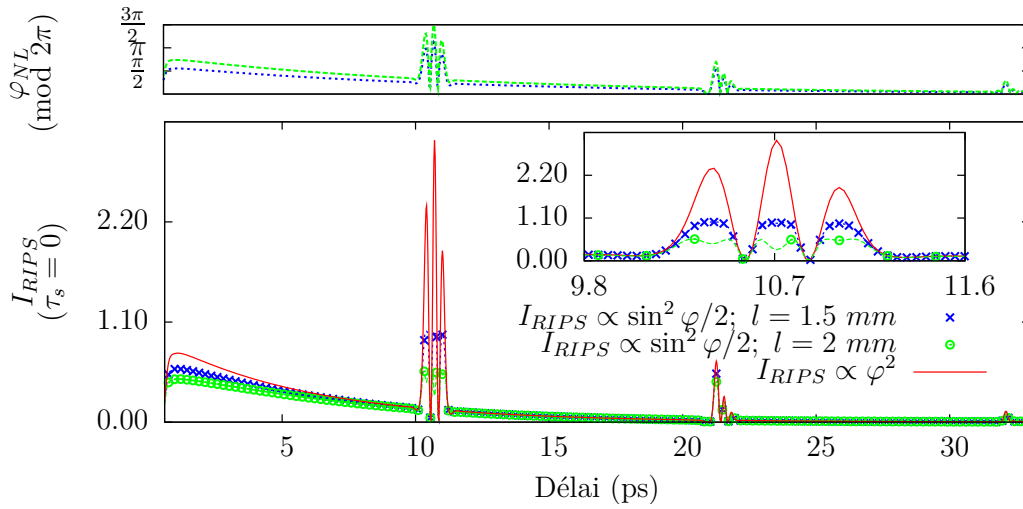


FIG. 3.3: Simulations RIPS obtenues pour un éclairement de  $50 \text{ TW/cm}^2$  à 5 bar (4.691 amagat).  $l = 1.5$  et 2 mm.

Le premier encart présente la phase non linéaire  $\varphi_{NL}(t)$  associée à l'alignement induit pour les deux longueurs d'interaction testées. L'encart principal présente le signal RIPS modélisé avec et sans l'approximation  $\Delta n \ll 1$ . Pour les valeurs de  $l$  choisies, cette approximation n'est plus valable. Pour un éclairement de  $50 \text{ TW/cm}^2$  à une densité de  $\rho = 4.691$  amagat, le sommet du pic central du premier transitoire s'aplatit. Pour  $l = 2 \text{ mm}$  il présente même un creux, conséquence d'une phase non-linéaire qui devient supérieure à  $\pi$ . Nous remarquons également que le premier transitoire tend à se symétriser, i.e ses deux ailes tendent vers une amplitude commune.

La conséquence sur l'alignement permanent est un aplanissement de la ligne

de base pour les délais proches du délai "0" (délai auquel l'impulsion sonde et pompe sont présentes en même temps), i.e juste après l'interaction. Nous pouvons montrer qu'il existe une pression qui maximise l'influence de la longueur d'interaction. En première approximation, nous pouvons tenir compte des effets collisionnels par une décroissance exponentielle des traces d'alignement [154]. Le déphasage s'écrit alors :

$$\varphi_{NL}(\rho, t) \propto \underbrace{l\rho e^{-\gamma\rho\tau}}_{\mathcal{Q}(l,\rho,\tau)} \overbrace{\frac{2\pi}{\lambda} \frac{3}{4\epsilon_o n_o} (\langle \cos^2 \theta \rangle(t, \rho = 0) - 1/3)}^{A(I,\rho=0,t)} \quad (3.21)$$

avec  $\gamma$  le taux de décroissance effectif de l'alignement. Pour un éclaircissement donné, le déphasage induit par l'alignement dépend des paramètres  $l$ ,  $\rho$  et  $\tau$  au travers de la quantité  $\mathcal{Q}(l, \rho, \tau)$ . L'évolution exponentiellement décroissante de  $\mathcal{Q}$  vis-à-vis du délai nous indique que l'influence de la longueur d'interaction sera d'autant plus forte que le délai observé sera proche de 0. Nous n'étudions pas ce délai particulier dans nos analyses car nous sommes alors confrontés à l'effet Kerr, que nous décrirons dans la partie II page 117. Nous nous attachons donc à étudier ce qui se passe au premier transitoire, i.e à  $\tau = T_{rot}/4$  (équation (1.40) page 29). La densité  $\rho^M$  qui maximise le paramètre  $\mathcal{Q}$  s'exprime alors comme :

$$\rho^M = \frac{4}{\gamma T_{rot}}. \quad (3.22)$$

Dans le cas de  $CO_2$ , cette densité optimale correspond à une pression d'environ 5 bar. Le taux de décroissance effectif utilisé vaut  $\gamma = 2\pi c \times 0.103$  ( $10^{10} rad.s^{-1}.amagat^{-1}$ ). Nous l'avons déduit de nos simulations qui tiennent rigoureusement compte de l'effet des collisions. Nous notons alors que le signal du premier transitoire est, en absolu, le plus important à 5 bar. Ainsi cette pression est celle qui permet d'obtenir le signal d'alignement le plus important dans  $CO_2$  à 10.7 ps.

### 3.2.3.2 Estimation

Nous proposons dans cette section une estimation de la longueur d'interaction. Les faisceaux pompe et sonde, considérés dans notre étude comme gaussiens (équation (3.25) page 89) sont focalisés avec une lentille de focale  $f_f$  (figure 3.4). En arrivant sur cette lentille, ils sont séparés d'une distance  $d$ . Dans ces conditions, l'angle  $\theta$  entre les deux faisceaux est donné par  $\theta = 2 \arctan d/2f_f$ .

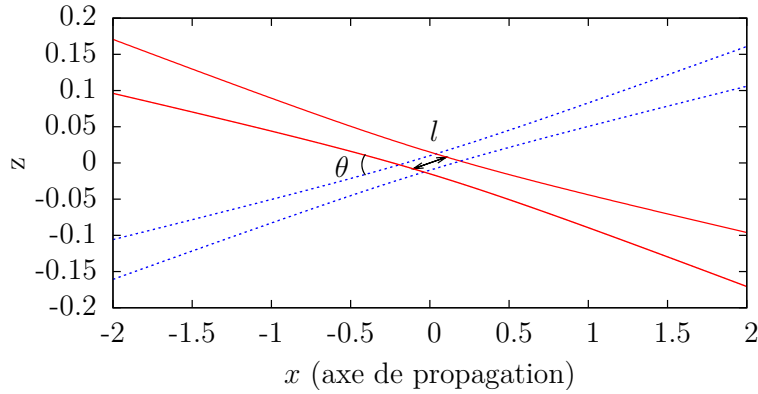


FIG. 3.4: Croisement des faisceaux gaussiens pompe (trait rouge,  $w_o = 15 \mu m$ ;  $\lambda = 800 nm$ ) et sonde (trait pointillés bleu,  $w_o = 10 \mu m$ ;  $\lambda = 400 nm$ ) distants de  $d = 1 cm$  avec une lentille de  $75 mm$ .

Nous considérons alors que la longueur d'interaction  $l$ , sur laquelle les faisceaux pompe et sonde se croisent, est la même pour tout point du profil transverse de la sonde et vaut  $l_t = 2w_o / \sin \theta$ . Cette longueur d'interaction est alors supposée plus petite que la distance de Rayleigh ( $z_r$ ) de la pompe. Dans le cas général où l'épaisseur du faisceau pompe traversée par la sonde ne peut plus être considérée comme constante, la longueur d'interaction est donnée par :

$$l = \min\{l_t; 2z_r^{pump}\} \quad (3.23)$$

$$l_t = l_{eff} \quad ; \quad z_r^{pump} = \frac{\pi(w_o^{pump})^2}{\lambda^{pump}} \quad (3.24)$$

où  $l_{eff}$  est la longueur effective sur laquelle la biréfringence induite par la pompe est non négligeable.

Les paramètres expérimentaux que nous utilisons sont donnés dans le tableau 3.1. La longueur d'interaction que nous devons considérer est donc  $l = 0.22$  mm. Nous notons que c'est la première raison pour laquelle les faisceaux pompe et sonde ne peuvent être confondus. Si  $\theta = 0$  la longueur d'interaction devient alors très grande, l'approximation  $\Delta n \ll 1$  ne peut pas être faite. Afin de connaître l'effet d'une longueur d'interaction  $l = 0.22$  mm sur les traces RIPS, nous regardons l'évolution de l'écart relatif du pic central du premier transitoire ( $\Delta_{T/4}$ ), entre les cas  $\Delta n \gtrsim 1$  et  $\Delta n \ll 1$ , en fonction de l'éclairement (figure 3.5). La simulation est faite pour une densité de 4.69 amagat, densité proche de celle qui induit le maximum de différence entre le cas approximé et non approximé.

$f$	$d$	$w_o^{pump}$	$\lambda^{pump}$	$l_t$	$z_r^{pump}$
75 mm	1 cm	15 $\mu m$	800 nm	0.22 mm	0.88 mm

TAB. 3.1: Paramètres expérimentaux de croisement et longueurs caractéristiques associées

Nous constatons que pour des éclairements inférieurs à 80 TW/cm<sup>2</sup>, la différence d'amplitude entre les cas  $\Delta n \gtrsim 1$  et  $\Delta n \ll 1$  est inférieure à 5 %. Ces éclairements sont rarement atteints. Nous pouvons alors considérer que dans nos conditions expérimentales, la longueur d'interaction  $l$  est suffisamment faible pour faire l'approximation  $\Delta n \ll 1$ .

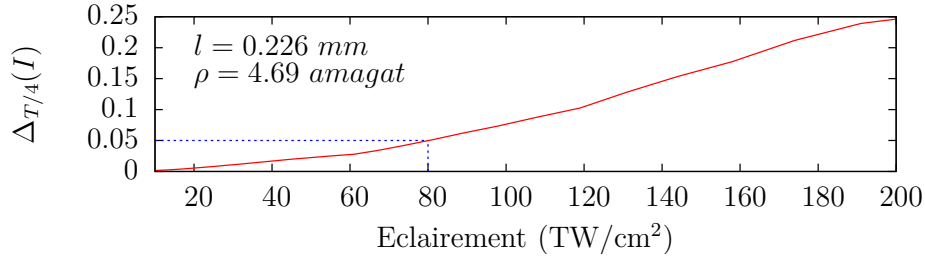


FIG. 3.5: Evolution de l'écart relatif sur l'amplitude du pic central du premier transitoire ( $\Delta_{T/4}$ ), entre les cas  $\Delta n \gtrsim 1$  et  $\Delta n \ll 1$ , en fonction de l'éclairement

Pour confirmer ces résultats théoriques, nous avons vérifié que le déphasage induit par l'alignement était bien assez faible pour nous autoriser à utiliser

l'approximation  $\sin(\varphi_{NL}) \simeq \varphi_{NL}$ . Nous avons utilisé la méthode de la lame quart d'onde [155] pour estimer le déphasage induit par la biréfringence. Le principe de la mesure est rappelé sur le schéma 3.6

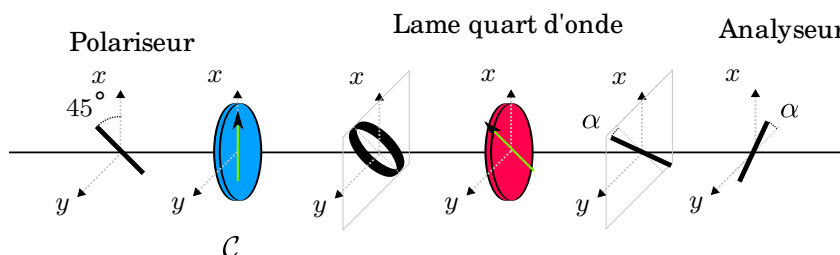


FIG. 3.6: Schéma du principe de la mesure de la valeur absolue de la biréfringence d'un matériau.

Entre polariseur et analyseur croisés, nous plaçons une lame quart d'onde. Nous tournons cette lame afin d'obtenir l'extinction. Ses axes neutres coïncident alors avec les directions du polariseur et de l'analyseur. Nous plaçons l'élément de biréfringence inconnue  $\mathcal{C}$  (dans notre cas, le milieu moléculaire aligné) de manière à ce que ces axes fassent un angle de  $45^\circ$  avec les axes du polariseur et de l'analyseur (polarisation de la pompe à  $45^\circ$  de la polarisation sonde). Une impulsion lumineuse passant au travers du polariseur arrive sur l'élément biréfringent avec une polarisation linéaire, à  $45^\circ$  des axes lent et rapide. La polarisation de l'impulsion lumineuse devient elliptique, d'ellipticité  $\alpha = \varphi_{NL}/2$ . L'impulsion polarisée elliptiquement, après passage au travers de la lame quart d'onde, a subi un déphasage de  $\pi/2$  sur sa composante perpendiculaire à la polarisation initiale de l'impulsion (après passage dans le polariseur). L'impulsion présente donc une polarisation linéaire, qui a tourné d'un angle  $\alpha$  par rapport à sa polarisation initiale. Nous devons alors tourner l'analyseur d'un angle  $\alpha$  afin de retrouver l'extinction. Le relevé de cet angle nous permet de retrouver la biréfringence du milieu aligné. Le tableau 3.2 présente les mesures réalisées pour différents éclairagements, à un délai  $\tau = T_{rot}/4$  et pour une pression de 5 bar (pression qui maximise l'influence de la longueur



d'interaction).

$I_{\text{peak}}$ TW/cm <sup>2</sup>	$\varphi_{NL}^{\text{mes}}$ °	$\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3}$ sans unité	$\ell_{\text{mes}}$ μm
25	4.6	0.038	51
40	4.6	0.057	36
57	6.9	0.074	43
87	9.2	0.098	38
115	11.6	0.132	37

TAB. 3.2: Tableau récapitulatif des mesures de biréfringence faites à 5 bar dans CO<sub>2</sub> pur.

Le terme  $\varphi_{NL}^{\text{mes}}$  est le déphasage effectivement mesuré. Nous en déduisons la longueur d'interaction  $\ell_{\text{mes}}$  par les relations (3.11) page 80 et (3.8) page 75, la valeur de  $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$  étant déterminée par simulation numérique. Ces mesures ne nous permettent pas de connaître précisément le déphasage induit. En effet la précision sur le déphasage mesuré est de  $\pm 2.3^\circ$ , ce qui implique une précision minimale de  $\pm 20\%$  sur les mesures. Cependant les valeurs estimées nous donnent une limite haute des déphasages induits. Pour la focale utilisée dans notre étude, nous pouvons donc faire l'approximation des faibles déphasages. Dans l'ensemble des comparaisons simulations-expériences présentées dans le manuscrit, cette approximation est faite.

### 3.3 Interprétation du signal mesuré en RIPS

#### 3.3.1 Procédure d'ajustement

Nous l'avons vu dans la section 3.2.1, l'expression du signal RIPS dépend d'un grand nombre de paramètres à déterminer. Ce qui implique qu'une mesure absolue de la valeur d'alignement est difficile. De plus le signal est récolté sur un photomultiplicateur, dispositif ne permettant pas de remonter à une valeur précise de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ . Pour connaître l'état d'alignement du système, nous devons ajuster les traces expérimentales avec des simulations. Les paramètres

associés aux conditions expérimentales à ajuster sont l'éclairement de l'impulsion pompe, la biréfringence induite par les optiques (oscillateur local) et les paramètres permettant la prise en compte de l'effet de volume (effet discuté dans les pages suivantes).

A ces paramètres viennent s'ajouter les paramètres "d'acquisition" que sont l'amplitude du signal et le fond continu sur lequel il repose. La procédure d'ajustement nécessite de nombreuses itérations au cours desquelles les paramètres de simulations changent, en particulier l'éclairement. Pour des raisons de temps de calcul, nous ne pouvons pas recalculer à chaque fois complètement les traces d'alignement. Nous avons donc créé une base de données, discrétisée en éclairement, pour chaque pression. La discrétisation en éclairement se fait sur 167 valeurs, prises entre 0.02 et 167 TW/cm<sup>2</sup>. Lorsque la trace correspondant à l'éclairement demandé n'est pas présent dans la base de données, nous faisons une interpolation à partir de celles présentes dans celle-ci. La largeur temporelle de l'impulsion pompe est alors fixée à 100 fs, la température à 295 K et les délais explorés de 1 à 3 périodes rotationnelles, selon les pressions considérées. La création d'une base de données pour une pression peut prendre plusieurs jours sur le centre de calcul de l'Université de Bourgogne.

### 3.3.1.1 Eclairement et oscillateur local

Le profil spatial et temporel de l'éclairement  $\mathcal{I}_{\text{pompe}}(r, z, t)$  du champ pompe s'exprime comme une gaussienne d'éclairement crête  $\mathcal{I}_o$  :

$$\mathcal{I}_{\text{pompe}}(r, z, t) = \mathcal{I}_o(z) \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_p^2}\right) \exp\left(-2 \frac{r^2}{w(z)^2}\right) \quad (3.25)$$

$$\mathcal{I}_o(z) = 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{E}{\pi \tau_p w^2(z)} \quad (3.26)$$

avec  $\tau_p$  la durée de l'impulsion (largeur à mi-hauteur du profil temporel en éclairement),  $w(z)$  le rayon du faisceau (à  $1/e^2$  du profil en éclairement) et  $E$  l'énergie de l'impulsion. Nous devons connaître la largeur temporelle ainsi que

le rayon de ceinture du faisceau pour pouvoir déterminer l'éclairement utilisé dans nos expériences. La largeur temporelle est mesurée par un auto corrélateur monocoup<sup>1</sup> [156] et le rayon du faisceau est visualisé sur une caméra CCD. La détermination de ces paramètres se faisant avec une précision d'une dizaine de pourcent, l'éclairement estimé souffre d'une incertitude d'environ 30 %. Nous devons donc ajuster cet éclairement sur les expériences afin d'obtenir une estimation fiable.

Nous avons vu précédemment que l'oscillateur local peut être volontairement ajouté pour produire un signal hétérodyne. Nous sommes également confrontés à un oscillateur local expérimental indésirable, qui provient de la biréfringence accumulée par la sonde après passage dans tous les éléments optiques placés entre le polariseur et l'analyseur. Cette biréfringence provient essentiellement des contraintes mécaniques locales sur les optiques. Dans ce cas, nous ne contrôlons pas sa valeur, ce qui gêne l'interprétation du signal. En effet les paramètres d'éclairement et d'oscillateur local sont fortement corrélés. Pour un alignement transitoire donné il existe plusieurs couples  $(\mathcal{I}; C)$  nous permettant de reproduire cet alignement (figure 3.7).

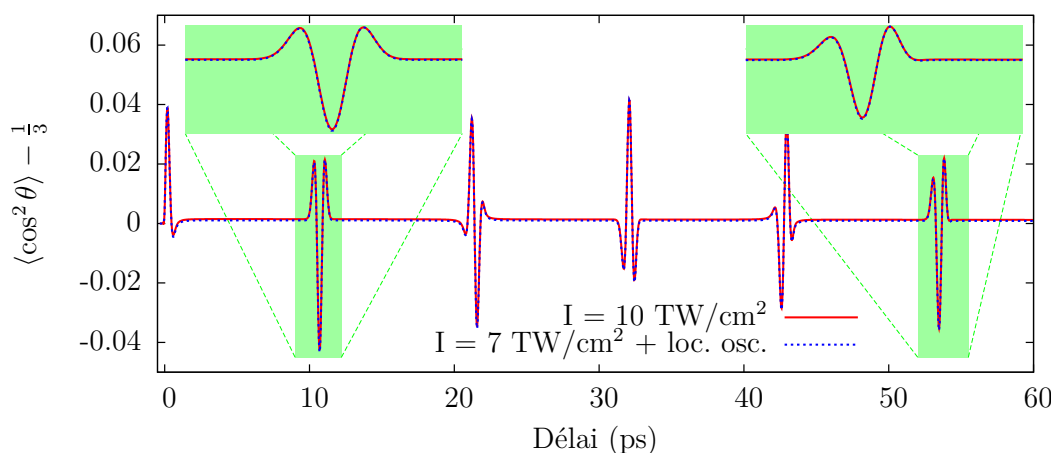


FIG. 3.7: Corrélation existant entre les paramètres d'éclairement  $\mathcal{I}$  et d'oscillateur local.

<sup>1</sup>Dispositif WOPA commercialisé par Fastlite, développé par l'équipe sur la base de [156]

L'oscillateur local joue alors le même rôle que l'alignement permanent sur la forme des transitoires d'un signal homodyne (section 1.4.4 page 31). Cependant l'oscillateur local ne vient pas modifier l'amplitude de l'alignement permanent par rapport à la ligne de base. Pour décorréler ces deux paramètres lors de la procédure d'ajustement, nous devons donc veiller à ce que l'amplitude de l'alignement permanent reste cohérente avec l'amplitude expérimentale. Nous pouvons également contrôler dans une certaine mesure l'amplitude de cette biréfringence indésirable en plaçant une lame de phase avant l'analyseur, sur le trajet de la sonde (même dispositif que dans la section 3.2.2.2). Nous induisons par une contrainte mécanique un oscillateur local dont nous ajustons l'amplitude afin de venir compenser la biréfringence indésirable. Cette compensation se caractérise par une amélioration de l'extinction par l'analyseur du signal de la sonde en l'absence d'alignement.

### 3.3.1.2 Effet de volume

Le développement que nous avons proposé pour décrire le signal d'alignement présente plusieurs simplifications. En particulier nous avons négligé la distribution spatiale des faisceaux pompe et sonde ainsi que l'influence du croisement des deux faisceaux. Le profil spatial (gaussien, équation (3.25) page 89) des faisceaux implique que le signal observé résulte d'un moyennage en éclairage des biréfringences induites. Nous pouvons simuler la trace d'alignement en tenant compte complètement de l'effet de volume. Cependant les temps de calculs sont alors trop importants pour que le modèle complet soit utilisé dans le cadre d'une procédure d'ajustement. Nous devons donc utiliser une expression simplifiée. Dans l'approximation de l'alignement linéaire avec l'éclairage, le signal moyen correspond à une trace d'alignement prise pour un alignement effectif donné [69]. Nous pouvons montrer que dans cette approximation [100], l'influence sur le signal des effets liés au croisement des faisceaux est pris en compte au moyen de produits de convolution fait sur une

simulation de  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3$  à un éclairage effectif  $\mathcal{I}_{eff}$  :

$$I_{RIPS}^{homo}(t) = |\mathcal{E}_{sonde}(t - \tau)|^2 \otimes \mathcal{G}(w_s) \otimes \left( \mathcal{G}(w_p) \otimes \left( \langle \cos^2 \theta \rangle \Big|_{\mathcal{I}=\mathcal{I}_{eff}}(t) - 1/3 \right) \right)^2 \quad (3.27)$$

avec  $\mathcal{G}(w)$  l'expression d'une gaussienne dépendante du temps, dont la largeur dépend de l'angle de croisement et du rayon de ceinture de l'impulsion pompe ( $w_p$ ) ou sonde ( $w_s$ ). Ces gaussiennes représentent alors l'influence du profil spatial des faisceaux pompe et sonde sur le signal. La relation entre l'éclairage crête  $\mathcal{I}_o$  et l'éclairage effectif  $\mathcal{I}_{eff}$  est donnée par :

$$\mathcal{I}_{eff} = \frac{1}{1.7} \mathcal{I}_o. \quad (3.28)$$

Ce coefficient de proportionnalité est obtenu en ajustant l'éclairage de simulations sans effet de volume sur des simulations intégrant rigoureusement cet effet. Ce coefficient dépend essentiellement de l'angle de croisement entre les deux faisceaux :  $1.7(\theta = 4^\circ) \rightarrow 1.4(\theta = 90^\circ)$ . Nous trouvons ici la deuxième raison nous interdisant le recours à des impulsions pompe et sonde spatialement recouvertes ( $\theta = 0^\circ$ ). Dans ce cas, le signal est intégré sur toute la distance de propagation. Invariablement les traces expérimentales seront toujours de type "champ faible", i.e sans déformation de la forme des transitoires ou de l'alignement permanent, et cela quel que soit l'éclairage.

L'angle  $\theta$  de croisement et les rayons de ceinture sont des paramètres qui ne peuvent être connus précisément. La valeur alors estimée de la largeur des gaussiennes, qui dépend de ces deux paramètres, présente une trop grande incertitude pour être utilisable. Ces largeurs doivent donc être ajustées sur les courbes. Dans les ajustements que nous avons faits, les gaussiennes prennent la forme  $\mathcal{G}(w) = \exp(-4 \ln 2 (w/c)^2 / \tau^2)$ . La principale conséquence de la première convolution (en partant de la gauche) porte sur la résolution des transitoires. La seconde convolution a pour conséquence l'élargissement et l'aplatissement

des transitoires. Ce qui induit artificiellement une décroissance supplémentaire de l'alignement transitoire par rapport à l'alignement permanent. Nous remarquons immédiatement que cet effet va venir masquer la mesure du coefficient d'élargissement dû aux collisions élastiques  $\gamma^{(pd)}$  (section 2.3.2 page 66).

### 3.3.2 Résultats à 1 bar

Au début de notre étude nous ne disposions pas des taux de transfert calculés classiquement. Les résultats préliminaires [88] dans  $\text{CO}_2$  pur,  $\text{CO}_2$ -Ar et  $\text{CO}_2$ -He présentés dans cette section ont donc été analysés avec les taux de transfert modélisés par les paramètres ECS-(E)P respectifs des colonnes 2, 4 et 6 du tableau 2.3 page 59. L'influence du croisement des faisceaux n'est pas prise en compte, i.e. les convolutions par les gaussiennes  $\mathcal{G}(w_s)$  et  $\mathcal{G}(w_p)$  ne sont pas effectuées. Les focales utilisées sont de  $f_f = 200$  mm et le faisceau sonde est à 800 nm. Ces conditions sont celles des études précédentes de l'équipe, pour lesquelles la prise en compte de l'effet de croisement des faisceaux n'était pas nécessaire, nous pouvons supposer que nos résultats ne sont donc pas influencés par cet effet.

Comme nous l'avons vu théoriquement, la dissipation agit différemment selon que le mélange est constitué de  $\text{CO}_2$  pur ou en mélange avec l'argon ou l'hélium. De plus, cet alignement est approximativement proportionnel à l'éclairement de la pompe. Nous avons donc effectué une série de traces RIPS dans : un gaz de  $\text{CO}_2$  pur, un mélange composé de 90% d'argon (Ar) et de 10% de  $\text{CO}_2$  et un mélange composé de 90% d'hélium (He) et de 10% de  $\text{CO}_2$  et cela pour différents éclaircissements. Nous présentons les résultats obtenus pour chacun des mélanges étudiés (le signal représenté est normalisé par rapport à la hauteur du premier transitoire). Une comparaison avec une simulation numérique est présentée pour chaque courbe expérimentale proposée. Le nombre de traces réalisées étant conséquent nous n'allons pas présenter toutes les traces relatives

aux éclairagements utilisés mais faire une sélection. Les simulations numériques sont réalisées sous *Matlab*<sup>®</sup> (programme initialement écrit par D.Sugny) pour le cas de  $CO_2$  pur. Nous avons par la suite étendu le programme aux cas des mélanges  $CO_2 - Ar$  et  $CO_2 - He$ . Nous proposons d'analyser séparément les contributions transitoires et permanentes à l'alignement moléculaire.

### 3.3.2.1 Alignement transitoire

Les expériences que nous avons menées l'ont été pour des éclairagements crêtes expérimentaux allant de  $20 \text{ TW/cm}^2$  à  $217 \text{ TW/cm}^2$ . Nous présentons ici seulement les résultats qui caractérisent le régime de faible éclairagement (absence d'alignement permanent) et celui de fort éclairagement. La pression est maintenue proche de 1 bar et la température est celle du laboratoire, soit approximativement 295 K. La figure 3.8 représente une trace RIPS standard. Pour étudier l'alignement des transitoires nous allons seulement nous intéresser à l'évolution des premier, troisième, quatrième et neuvième transitoires qui sont encadrés en vert.

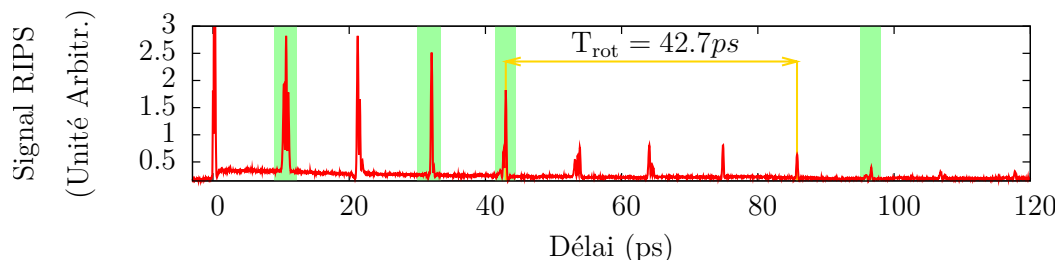


FIG. 3.8: Trace RIPS typique dans  $CO_2$  pur à 293 K,  $P = 1 \text{ bar}$  et  $I_o^{exp} = 128 \text{ TW/cm}^2$

Le signal RIPS étant proportionnel au carré de l'alignement, nous n'avons pas d'information directe sur le signe de l'observable  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$ . Le caractère d'alignement ou de délocalisation planaire est alors seulement connu au travers de la simulation numérique. Nous présentons sur la figure 3.9 les transitoires étudiés. La figure 3.10 présente l'évolution en éclairagement des transitoires

d'alignements observés expérimentalement ainsi qu'une comparaison avec la simulation.

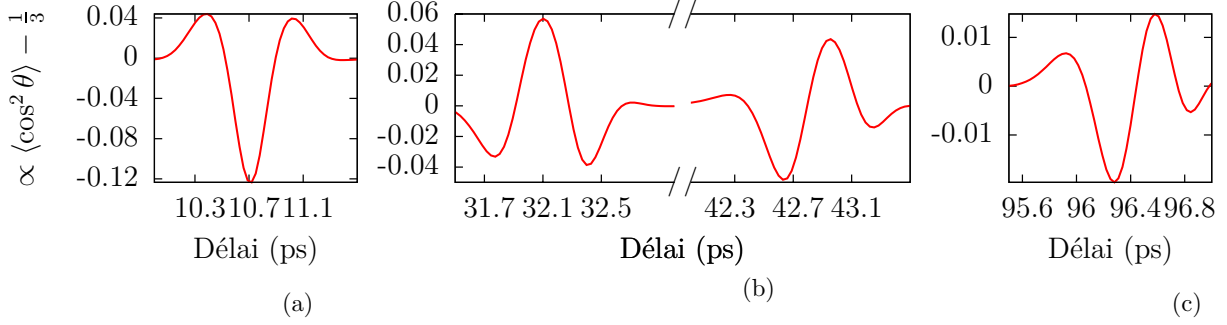


FIG. 3.9: Evolution de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$  pour  $I_o^{sim} = 89 \text{ TW/cm}^2$ .

- ▷ **Premier transitoire** (figures (a), (d), (g) et (j)) : Nous retrouvons les remarques faites dans la section 1.4.4 page 31 sur l'évolution en éclaircissement de la forme des transitoires, à savoir : la hauteur relative du pic central (pic de délocalisation), par rapport aux amplitudes des deux pics latéraux, tend à diminuer quand l'éclaircissement de la pompe augmente. La largeur des pics se rétrécit du fait de l'excitation de fréquences Raman plus importantes lorsque nous augmentons l'éclaircissement. La simulation représente bien le signal expérimental excepté pour le troisième pic qui est un peu plus faible sur la simulation.
- ▷ **Transitoires 3 et 4** (figures (b), (e), (h) et (k)) : nous retrouvons le même comportement sur ces deux transitoires. Le pic principal du troisième transitoire (à  $\simeq 32 \text{ ps}$ ), qui est un pic d'alignement, voit son amplitude augmenter avec l'éclaircissement de la pompe. La hauteur du premier pic du quatrième transitoire, qui est un pic de délocalisation, diminue tandis que le second pic de ce même transitoire, qui est lui est un pic d'alignement, augmente quand l'éclaircissement pompe augmente. La simulation reproduit bien le troisième transitoire mais pas le quatrième. Il apparaît que pour toutes les intensités étudiées la simulation



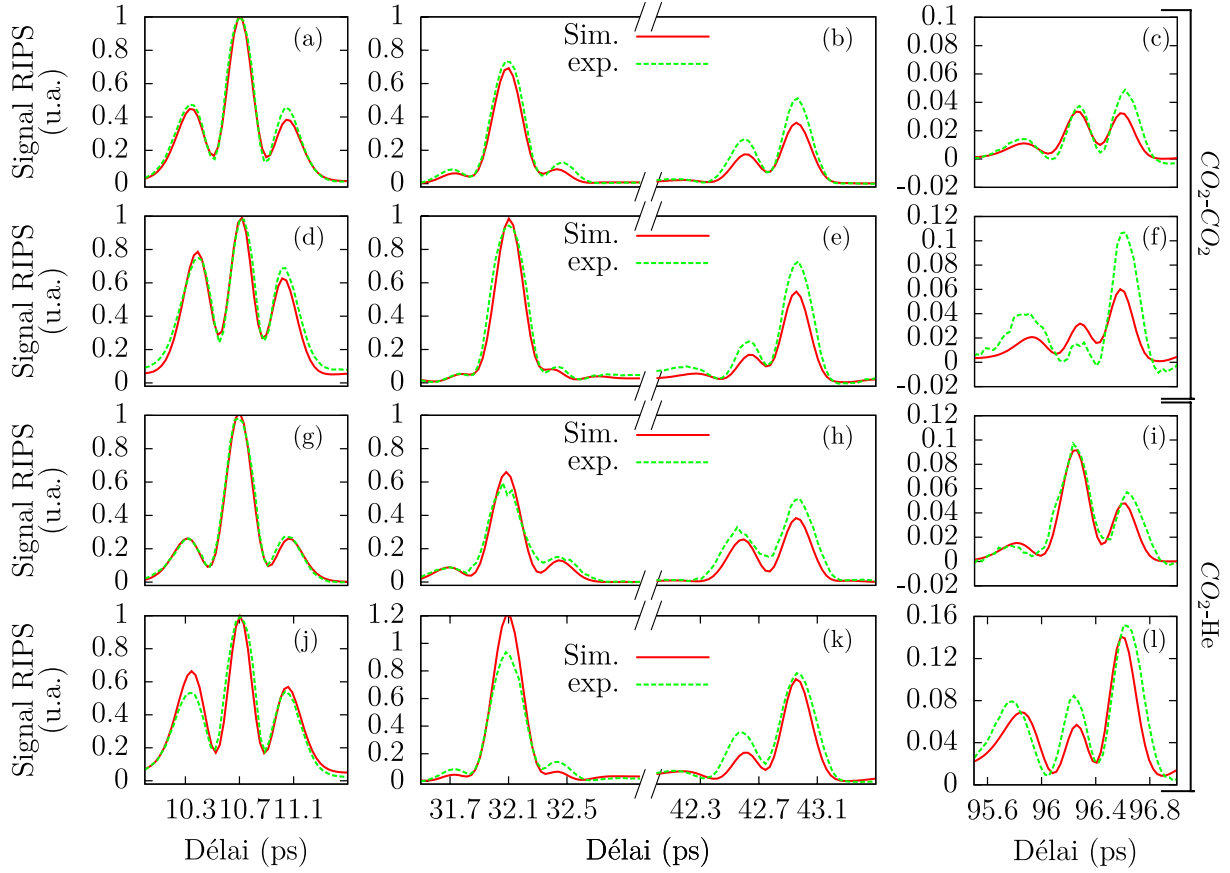


FIG. 3.10: Evolution des transitoires d'alignement de  $CO_2$  pur (2 premières lignes) et de  $CO_2$ -He (2 dernières lignes) en fonction de l'éclairement. La courbe en traits pointillés verts désigne la trace expérimentale et la courbe en trait plein rouge représente la simulation. Les courbes (a), (b) et (c) correspondent à  $I_o^{exp} = 51 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 58 \text{ TW/cm}^2$ ), les courbes (d), (e) et (f) correspondent à  $I_o^{exp} = 217 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 102 \text{ TW/cm}^2$ ), les courbes (g), (h) et (i) correspondent à  $I_o^{exp} = 26 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 22 \text{ TW/cm}^2$ ) et les courbes (j), (k) et (l) correspondent à  $I_o^{exp} = 81 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 36 \text{ TW/cm}^2$ ).

présente un décrochement au niveau du quatrième transitoire. A ce jour nous n'avons pas trouvé d'explication à ce désaccord. Nous ne l'avons pas retrouvé aux pressions plus importantes.

- ▷ **Transitoire 9** (figures (c), (f), (i) et (l)) : ce transitoire apparaît à 95 ps soit 2 périodes rotationnelles après le premier transitoire, ce qui permet de voir l'évolution des transitoires après que la dissipation ait eu le

temps d'agir sur le système. Nous observons le même comportement sur ce transitoire que sur le premier, notamment que l'intensité relative du pic central (pic de délocalisation), par rapport aux intensités des deux pics latéraux, tend à diminuer quand l'intensité de la pompe augmente. Cependant nous observons que la simulation reproduit moins bien ce transitoire. Si la forme des transitoires est bien reproduite, la décroissance simulée des transitoires est surestimée.

La décroissance globale de l'alignement transitoire, pour les mélanges de  $CO_2$  étudiés (pur, 90 % d'argon ou 90 % d'hélium), est surestimée avec le modèle utilisé. Nous étudions maintenant si le même comportement est observé sur l'alignement permanent.

### 3.3.2.2 Alignement permanent

L'alignement permanent est donné par la ligne de base des traces RIPS. Les figures 3.11a et 3.11b présentent la ligne de base pour deux éclairagements dans  $CO_2$  pur. L'analyse dans les mélanges est plus difficile car le signal, pour un éclairage donné, est plus faible. En effet, comme le montrent les équations (3.8) page 75 et (3.17) page 81, le signal RIPS est proportionnel au carré de la densité. Or dans les mélanges nous n'avons que 10 % de  $CO_2$ , soit un signal RIPS 100 fois plus faible que dans le cas gaz pur. Le signal est alors plus fortement perturbé par les fluctuations lentes du système laser comme le montre la ligne de base enregistrée dans  $CO_2$ -Ar présenté sur la figure 3.11c. Les transitoires d'alignement ont été supprimés pour plus de clarté (plateaux sur les lignes de bases). Ces traces sont accompagnées pour chacune d'entre elles de la ligne de base simulée.

L'alignement permanent expérimental est bien modélisé : la décroissance est bien reproduite ainsi que l'amplitude. Cependant, une comparaison entre

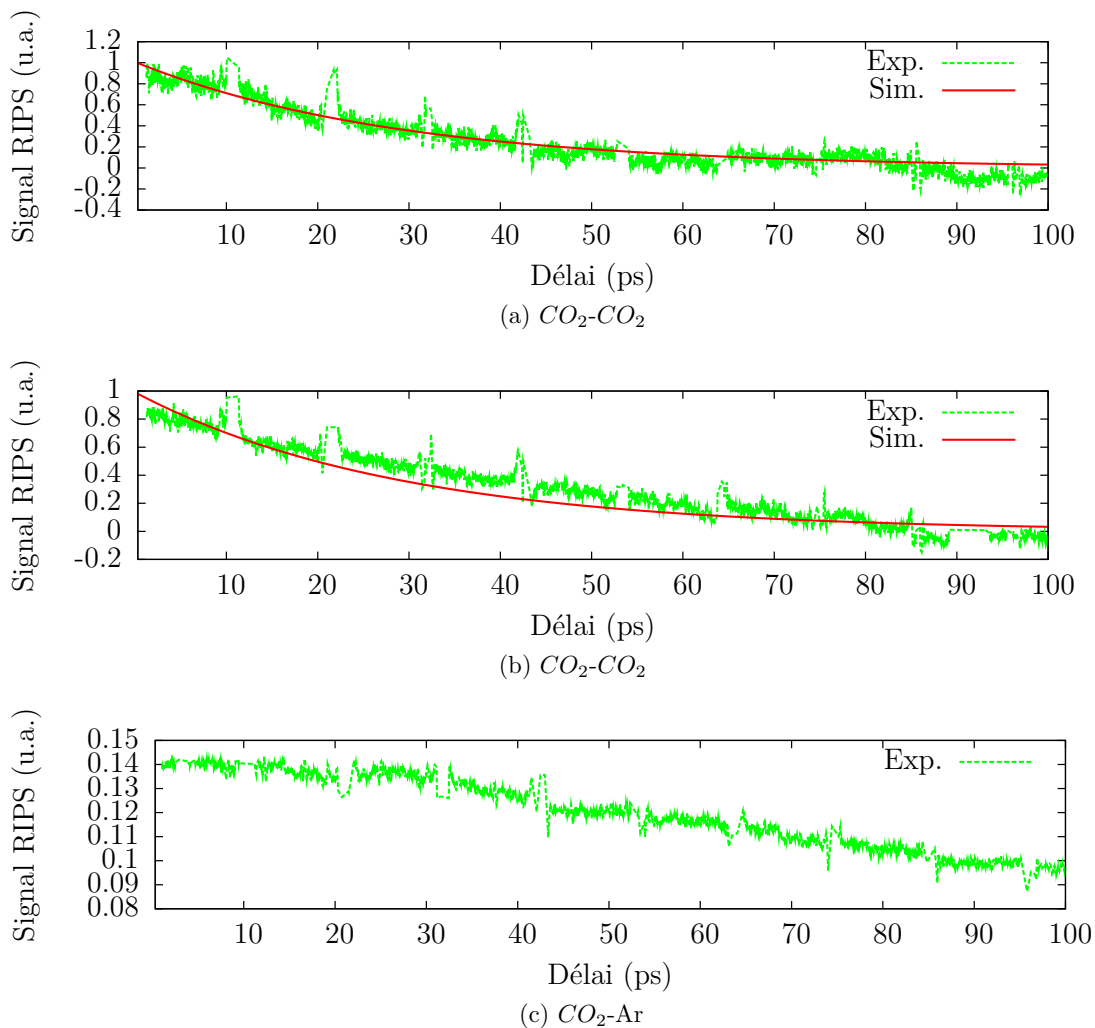


FIG. 3.11: Evolution de la ligne de base de l'alignement de  $CO_2$  pur (2 premières lignes) et de  $CO_2-Ar$  (dernière ligne) en fonction de l'éclairement. La courbe en traits pointillés verts désigne la trace expérimentale et la courbe en trait plein rouge représente la simulation. Les courbes (a), (b) et (c) correspondent respectivement à  $I_o^{exp} = 128 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 89 \text{ TW/cm}^2$ ),  $I_o^{exp} = 217 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 102 \text{ TW/cm}^2$ ) et  $I_o^{exp} = 100 \text{ TW/cm}^2$  ( $I_o^{sim} = 70 \text{ TW/cm}^2$ ).

les éclairements ajustés et ceux attendus (tableau 3.3) montre un désaccord d'autant plus grand que l'éclairement utilisé est important, l'éclairement ajusté étant plus faible que l'ajustement attendu. Ce désaccord, qui permet toutefois la bonne modélisation du signal, s'explique par le fait que l'oscillateur local ajusté n'est pas correct. En effet nous avons montré dans la section 3.3.1.1

page 89 comment un couple éclaircissement/oscillateur local, ne représentant pas les paramètres expérimentaux réels, nous permet de simuler avec un bon accord les données. Dans les conditions expérimentales choisies, ces deux paramètres ne peuvent être décorrélés facilement du fait de la faible contribution de l'alignement permanent par rapport à l'alignement transitoire comme le montre la figure 3.8 page 94

	$CO_2 - CO_2$			$CO_2 - Ar$		$CO_2 - He$	
$\mathcal{I}_{exp.}^o$	51	128	217	20	100	26	81
$\mathcal{I}_{aj.}^o$	58	89	102	17	70	22	36

TAB. 3.3: Comparaison entre éclaircissements ajustés et éclaircissement attendus

La sous estimation de l'éclaircissement ajusté peut expliquer la surestimation de la décroissance de l'alignement transitoire. En effet, nous avons vu sur la figure 2.7 page 68 que la décroissance globale de l'alignement transitoire est d'autant plus lente que l'éclaircissement est important. Lorsque nous avons analysé ces traces, nous n'avons pas perçu l'influence de l'éclaircissement sur le taux de décroissance et avons entamé l'analyse des traces à plus hautes pressions. Nous n'avons donc pas tenté d'ajuster les simulations en forçant l'éclaircissement à être plus important.

Cependant, nous avons étudié l'influence d'un autre modèle décrivant les collisions, le modèle MEG [157] (Modified Exponential Gap law<sup>2</sup>) qui ne fait pas l'approximation soudaine, ainsi que l'apport de la prise en compte au 3<sup>ème</sup> ordre de la correction de l'énergie rotationnelle  $E_{rot}^{(3)}/hc = H_o J^3(J+1)^3$ ;  $H_o = 0.05510^{-13} cm^{-1}$  ([158], pour  $CO_2$ ). La comparaison est présentée sur la figure 3.12. Nous observons que les trois simulations fournissent les mêmes résultats pour le premier transitoire. Aux temps longs, nous observons que la simulation est sensible à la loi d'ajustement utilisée. Toutefois l'effet reste faible et ne joue que sur la hauteur relative des pics, et non sur la forme générale des transitoires. La différence obtenue sur les simulations entre ces deux lois d'ajustement ne

$${}^2W_{J \rightarrow J'}^{MEG} = A(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-N} \left(\frac{1+E_J/kT\delta}{1+E_{J'}/kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\beta(E_{J'}-E_J)}{kT}\right)$$

permet donc pas de corriger les défauts observés entre notre simulation et les traces expérimentales. Nous remarquons également que la correction d'ordre supérieur de l'énergie rotationnelle n'est pas perceptible sur ces simulations. Il n'est donc pas nécessaire d'inclure dans le modèle la correction rotationnelle d'ordre 3.

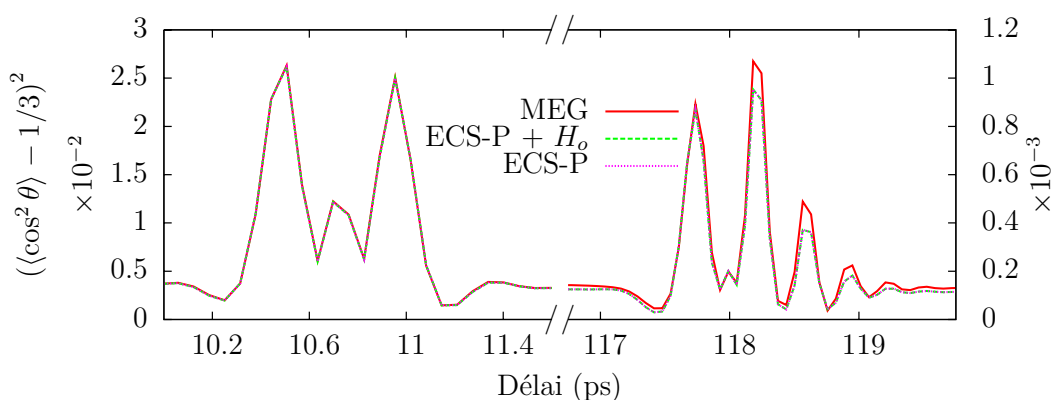


FIG. 3.12: Comparaison des simulations avec en trait plein rouge les coefficients  $k$  calculés avec une loi MEG, en traits pointillés mauves les coefficients  $k$  calculés avec une loi ECS-P et en traits pointillés verts les coefficients  $k$  calculés avec une loi ECS-P et en tenant compte de la correction à l'ordre 3 de l'énergie rotationnelle. Les simulations sont calculées pour  $\mathcal{I}_o^{sim} = 200 \text{ TW/cm}^2$  et  $P = 1 \text{ bar}$ .

Pour conclure sur l'analyse des traces expérimentales que nous avons faites, nous pouvons dégager plusieurs points. Premièrement, il apparaît que l'évolution en éclaircissement de la forme des transitoires d'alignement est bien reproduite par nos simulations et dépend peu de la loi utilisée pour modéliser les taux de transfert entre états rotationnels.

Deuxièmement, nous avons montré que la décroissance de l'alignement permanent est bien reproduite. Cependant, sa faible contribution relative par rapport à l'alignement transitoire à 1 bar ne nous permet pas de décorréler efficacement l'éclaircissement et l'oscillateur local. De plus, les longs temps d'acquisition (jusqu'à 20 min) nécessaires pour enregistrer les traces d'alignement font que l'alignement permanent est sensible aux fluctuations lentes du système laser.

Troisièmement, la simulation, pour les trois systèmes étudiés, ne reproduit pas parfaitement la trace expérimentale. Celle-ci décroît trop lentement par rapport au modèle. Cependant, ces premiers résultats nous ont permis de déterminer des conditions plus à même de rendre possible la détection de la contribution élastique à la décroissance de l'alignement moléculaire. En particulier, l'étude à de plus hautes densités va nous permettre d'observer avec un meilleur rapport signal sur bruit la contribution de l'alignement permanent en parallèle de l'alignement transitoire. La décroissance étant plus rapide, le temps d'acquisition est alors plus court limitant l'impact des fluctuations du laser sur les traces expérimentales.

### 3.3.3 Résultats entre 2 et 20 bar : détermination du déphasage pur

L'étude de l'alignement moléculaire à des pressions supérieures à 1 bar nécessite d'examiner les éventuels problèmes de propagation. En particulier, les mécanismes (présentés dans [120, 159, 160]) d'autofocalisation, défocalisation, ionisation, GVD<sup>3</sup>, qui ont un comportement non linéaire vis à vis de l'éclairement, sont d'autant plus importants que la densité de molécules est grande et la distance de propagation importante. Ces mécanismes ont pour conséquence de modifier le profil spatial et temporel des faisceaux pompe et sonde, mais également de modifier le système (création d'ions dont on ne connaît pas la contribution au signal). A pression atmosphérique et pour les éclaircements utilisés dans l'étude à 1 bar, ces mécanismes ne modifient pas les faisceaux et le système.

Afin de limiter l'impact de ces phénomènes à hautes pressions, nous devons limiter la distance sur laquelle l'éclairement est suffisamment important pour induire ces effets de propagation. Nous avons donc utilisé des lentilles de focale

---

<sup>3</sup>Dispersion de Vitesse de Groupe

courte,  $f_f = 75$  mm. Nous devons également limiter la création des biréfringences mécaniques, responsables d'un oscillateur local indésirable. Pour des densités importantes, l'étanchéité des hublots de la cuve statique ne doit pas être assurée par des contraintes mécaniques locales comme le font des vis. En effet, afin de garantir l'étanchéité, le serrage de ces vis est d'autant plus fort que la pression est importante. Nous avons donc utilisé une cuve dont l'étanchéité est auto assurée par la pression [161] et dont le schéma de principe est présenté sur la figure 3.13.

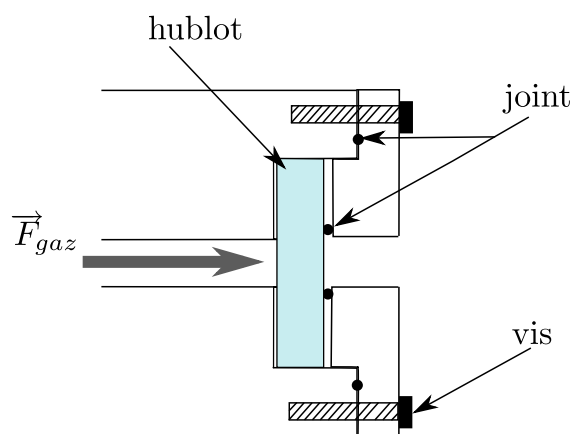


FIG. 3.13: Schéma de principe de la cuve haute pression. C'est la force  $\vec{F}_{gaz}$  qui plaque le hublot contre le joint, assurant l'étanchéité de la cuve

C'est la pression du gaz qui, par sa contrainte homogène  $\vec{F}_{gaz}$  sur les hublots, garantit l'étanchéité en venant plaquer ceux-ci sur un joint disposé sur la monture des faces avant et arrière de la cuve. L'inconvénient de ce type de cuve réside dans l'impossibilité de travailler à des pressions égales ou inférieures à la pression du laboratoire. Nous devons également travailler avec un faible volume de cuve afin de limiter les problèmes de fluctuations locales de densité. En particulier le diamètre de la cuve doit être assez petit pour éviter le gradient de densité vertical, conséquence de l'action de la gravité sur les molécules de gaz, effet auquel nous pouvons être sensible à haute pression. Ainsi le diamètre du hublot est de 30 mm.

En pratique nous avons un orifice dont le diamètre est inférieur (8 mm), et au travers duquel nous devons faire passer nos faisceaux pompe et sonde. Combinée avec la courte focale utilisé, cette caractéristique implique un positionnement de la cuve assez délicat. De plus l'épaisseur du hublot est assez importante, 10 mm, ce qui a pour conséquence d'induire une diffusion de la pompe importante. Cette diffusion est détectable sur le système d'acquisition et peut être du même ordre de grandeur que le signal RIPS. Afin de pallier ce problème nous avons choisi de doubler la fréquence du faisceau sonde, au moyen d'un cristal de BBO de type I, disposant alors d'un faisceau à la longueur d'onde de 400 nm. Par filtrage spectral, nous ôtons la contribution de la pompe diffusée au signal global.

### 3.3.3.1 Saturation de l'alignement

Nous présentons l'analyse des acquisitions réalisées dans un mélange CO<sub>2</sub>-Ar (10 % - 90 %). La modélisation de la décroissance du signal enregistré se fait par les taux de transfert déduits des largeurs de raies classiques de S.V.Ivanov. Dans un premier temps, l'influence des collisions élastiques n'a pas été prise en compte.

Comme nous l'avons vu dans la section 3.3.1 page 88, la modélisation des traces expérimentales implique en particulier l'ajustement des paramètres relatifs aux conditions expérimentales. Ainsi l'éclairement, l'oscillateur local et les largeurs temporelles décrivant l'effet de volume et celles propres aux impulsions gaussiennes doivent être ajustés. La largeur de la gaussienne qui convolue le signal en intensité (après passage au carré) influe sur la résolution des transitoires (creux entre pics d'alignement et de délocalisation planaire plus ou moins marqués). Nous fixons donc sa valeur de manière à obtenir une résolution des transitoires en accord avec celle observée expérimentalement. La largeur de la gaussienne qui convolue le signal en champ (avant passage au carré) est elle ajustée au cours de la procédure. Les résultats donnent une largeur faible



(quelques femtosecondes) ce qui tend à montrer que dans nos conditions nous sommes peu sensibles à l'effet de croisement des faisceaux pompe et sonde.

L'éclairement et l'oscillateur local sont décorrélés selon la recommandation faite dans la section 3.3.1.1 page 89. L'ajustement des traces expérimentales se fait sans tenir compte des collisions élastiques ( $\bar{\gamma}^{(pd)} = 0$ ). Nous vérifions la validité des paramètres en comparant l'éclairement ajusté à l'éclairement estimé pour les différentes valeurs d'énergies appliquées. L'estimation de l'éclairement est faite en utilisant les équations (3.26) page 89 et (3.28) page 92, dans lesquelles  $w = 10\mu m$  et  $\tau_p = 100fs$ . Nous avons déterminé ces paramètres par des mesures expérimentales (section 3.3.1.1 page 89). Le résultat de cette comparaison pour une pression de 10 bar est présenté sur la figure 3.14.

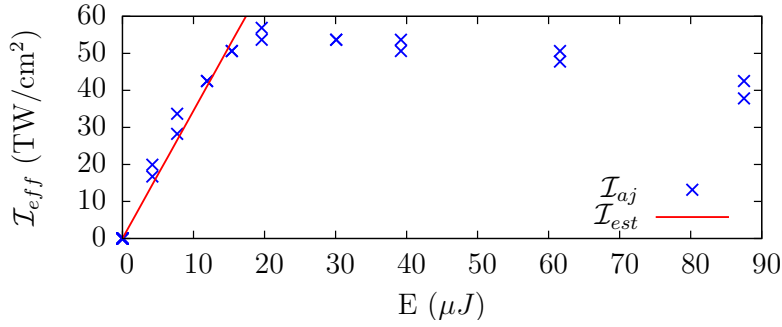


FIG. 3.14: Evolution de l'éclairement ajusté  $\mathcal{I}_{aj}$  en fonction de l'énergie par impulsion ( $\times$ ) à 10 bar. Le trait plein rouge représente l'éclairement estimé  $\mathcal{I}_{est}$  à partir de la durée de l'impulsion ( $\tau = 100 fs$ ) et du rayon de ceinture minimale  $w(z = 0) = 10 \mu m$  mesurés.

Nous observons deux régimes. Le premier, de 0 à 50 TW/cm<sup>2</sup>, montre un bon accord entre éclairement déterminé par la procédure d'ajustement et éclairement estimé. En particulier, nous retrouvons le comportement linéaire vis à vis de l'énergie par impulsion prévu par la relation (3.26) page 89. Nous pouvons donc considérer que le couple éclairement/oscillateur local ajusté correspond aux paramètres réels. Le second régime, qui opère à partir de 50 TW/cm<sup>2</sup>, montre que l'éclairement ajusté n'augmente plus avec l'énergie, tendant même à décroître. Le tableau 3.4 page suivante montre que cette saturation de l'alignement vis à vis de l'éclairement, observée à toutes les pressions étudiées,

apparaît d'autant plus tôt que celle-ci est importante

P (bar)	2	5	7	10	15	20
$\mathcal{I}_{sat}$	75	65	60	50	40	40

TAB. 3.4: Evolution de la saturation de l'alignement en fonction de la pression.

Nous n'avons pas de certitude concernant l'origine de cette saturation, mais cette dépendance vis-à-vis de la pression semble indiquer qu'un ou plusieurs effets de propagation apparaissent. En particulier nous suspectons l'autofocalisation [120,160]. Cet effet provient de la lentille d'indice (appelée lentille Kerr) créée par la distribution d'éclairement gaussienne de l'impulsion pompe. En effet l'indice  $n$  du milieu est donné par :

$$n = n_o + n_2 \mathcal{I} \quad (3.29)$$

avec  $n_o$  l'indice linéaire de réfraction ( $\simeq 1$  pour un gaz) et  $n_2$  l'indice non-linéaire de réfraction ( $\simeq 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  pour un gaz [102]). Ainsi, pour des éclaircements importants, la distribution d'indice suit le profil de l'impulsion. La variation d'indice (positive) est plus importante au centre du faisceau qu'en périphérie. Le profil d'indice est alors celui d'une lentille convergente. Le faisceau se focalise alors à une distance  $z_f$  donnée par [120,160,162] :

$$z_f = \frac{0.369k * a_o^2}{2 \left| \sqrt{\frac{P}{P_{cr}}} - 0.858 \right|} \quad (3.30)$$

avec  $k = 2\pi/\lambda$  le nombre d'onde,  $a_o$  le rayon du faisceau pris à  $1/e^2$ ,  $P = \frac{\pi}{2} w_o^2 \mathcal{I}$  la puissance de l'impulsion et  $P_{cr}$  la puissance critique [120,160] dont l'expression dépend de  $n_2$  :

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda}{8\pi n_o n_2}. \quad (3.31)$$

Physiquement, cette puissance correspond au seuil à partir duquel la divergence naturelle du faisceau ne compense plus l'autofocalisation du faisceau. Dans

notre configuration expérimentale, la lentille Kerr créée vient se combiner avec la lentille de focalisation  $f_{exp}$ . La distance de focalisation  $z_{eff}$  est alors donnée par :

$$\frac{1}{z_{eff}} = \frac{1}{f_{exp}} + \frac{1}{z_f}. \quad (3.32)$$

Ainsi la focale du système optique dépend de l'éclairement. Selon l'importance de celui-ci, le faisceau sonde ne mesurera plus la zone de plus fort éclairement mais détectera l'alignement induit après focalisation de l'impulsion pompe. Le tableau 3.5 présente l'importance de l'autofocalisation en évaluant l'écart  $\Delta z = z_{eff} - f_{exp}$ . Nous considérons que la valeur effective du coefficient de réfraction non linéaire du mélange est  $n_2^{eff} = 0.1n_2^{CO_2} + 0.9n_2^{Ar}$ . Nous avons choisi une énergie par impulsion au début de la zone de saturation et considéré une densité de 10 amagat.

$\lambda$ nm	$a_o$ mm	$n_2^{CO_2}$ $m^2.W^{-1}$	$n_2^{Ar}$ $m^2.W^{-1}$	$P_{cr}$ GW	$E$ $\mu J$	$w$ $\mu m$	$\tau$ fs	$P$ GW	$\Delta z$ $\mu m$
800	3.5	10.5	10	0.96	30	10	100	0.28	-100

TAB. 3.5: Effet de l'autofocalisation au travers de l'estimation de l'écart  $\Delta z = z_{eff} - f_{exp}$  entre la focale attendue  $f_{exp}$  et la distance focale du système optique  $z_{eff}$  à 10 bar.

La valeur  $\Delta z$  est importante comparée à la distance de Raleigh qui vaut  $400 \mu m$  dans nos conditions. Afin de vérifier l'hypothèse de l'autofocalisation comme source de la saturation de l'alignement observée, nous envisageons la prise en compte de cet effet soit numériquement dans l'estimation de nos éclaircissements, soit en ajustant séparément la focale  $f_{exp}$  sur le trajet des faisceaux pompe et sonde. Nous pensons alors ajouter une deuxième lentille sur le trajet d'un des deux faisceaux, créant ainsi un doublet de lentilles. En contrôlant la distance entre cette lentille et la lentille commune à la pompe et à la sonde, nous pouvons faire varier la distance de focalisation du faisceau pompe ou sonde. En optimisant le signal d'alignement, nous nous assurons alors de toujours mesurer le même volume d'interaction lorsque nous modifions l'éclairement.

### 3.3.3.2 Ajustement avec $\gamma^{(pd)}$ classique

La prise en compte de la contribution des collisions élastiques à la décroissance de l'alignement transitoire, donnée par S.V.Ivanov dans le cadre du modèle classique au travers des largeurs de raies, nécessite de connaître les taux de transfert élastiques entre états. Contrairement aux taux inélastiques, nous ne connaissons pas de loi nous permettant de construire les taux transferts élastiques à partir des largeurs de raies correspondantes. Nous avons donc tenu compte des collisions élastiques au travers d'un terme moyen, indépendant de  $J$ , que nous avons calculé de deux façons : par une moyenne non pondérée des largeurs de raies, notée  $\bar{\gamma}_{raw}^{(pd)}$  et par une moyenne pondérée par la distribution de Boltzman  $\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$ . Ces deux moyennes sont effectuées en ignorant la largeur de raie correspondante à  $J = 0$ . Les résultats sont présentés sur la figure 3.15 et synthétisés dans le tableau 3.6.

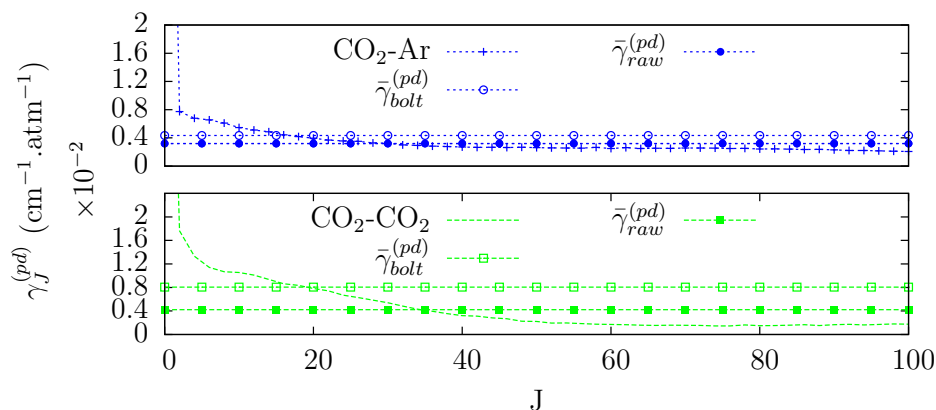


FIG. 3.15: Contribution des collisions élastiques  $\gamma^{(pd)}$ , calculées par S.V.Ivanov, à la décroissance de l'alignement transitoire pour un couple  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  et  $\text{CO}_2\text{-Ar}$ . Représentation de la moyenne non pondérée  $\bar{\gamma}_{raw}^{(pd)}$  et pondérée par la distribution de Boltzmann à 295 K.  $\bar{\gamma}_{bolt} \times 10^{-2}$  en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

La largeur effective, que nous pourrions trouver par ajustement sur les traces expérimentales, ne peut pas être estimée à l'avance du fait de l'évolution dynamique de paquet d'ondes rotationnel. Les largeurs de raies, en fonction de la valeur du nombre quantique  $J$ , ont un comportement décroissant. La dis-

	CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Ar
$\bar{\gamma}_{raw}^{(pd)} \times 10^{-2}$	0.4225	0.3191
$\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	0.80563	0.43488
$\frac{\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}}{\bar{\gamma}_{raw}^{(pd)}}$	1.9	1.4

TAB. 3.6: Contribution élastique moyenne aux largeurs de raies.

tribution de population à l'équilibre thermodynamique est alors celle qui induit la décroissance la plus rapide de l'alignement transitoire (l'interaction laser/matière décale la distribution de population vers les  $J$  plus élevés).  $\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$  est donc une valeur majorée de la largeur effective.

L'étude de l'influence des collisions élastiques sur la dynamique d'alignement est faite en maintenant les paramètres d'éclairement, d'oscillateur local et d'effet de volume aux valeurs obtenues lors de l'ajustement des traces expérimentales dont la pertinence vient d'être discutée. Nous avons ensuite fait varier le paramètre  $\bar{\gamma}^{(pd)}$ , lequel a pris successivement les valeurs notées *raw* et *bolt* présentées dans le tableau 3.6. L'étude étant faite sur un mélange de 10% de CO<sub>2</sub> et 90 % d'Ar. Les figures 3.16a et 3.16b montrent le résultat de la procédure d'ajustement pour des pressions respectives de 5 ( $\mathcal{I}_{eff} = 54 \text{ TW/cm}^2$ ) et 15 ( $\mathcal{I}_{eff} = 51 \text{ TW/cm}^2$ ) bar ainsi que la comparaison simulations/expériences pour les différentes valeurs de  $\bar{\gamma}^{(pd)}$ .

Nous remarquons que la forme des transitoires (dans les encarts le fond a été ajusté afin de compenser les fluctuations locales de signal), l'amplitude de l'alignement permanent (comparée à celle des transitoires) et sa décroissance sont bien modélisées pour les deux pressions présentées. La décroissance des transitoires dans le cas  $\bar{\gamma}^{(pd)} = 0$  est sous estimée. La prise en compte des collisions élastiques vient donc améliorer l'accord entre expériences et simulations. Si l'apport des collisions élastiques est indéniable, la distinction entre les valeurs *raw* et *bolt* est plus difficile à percevoir. Nous avons donc comparé les

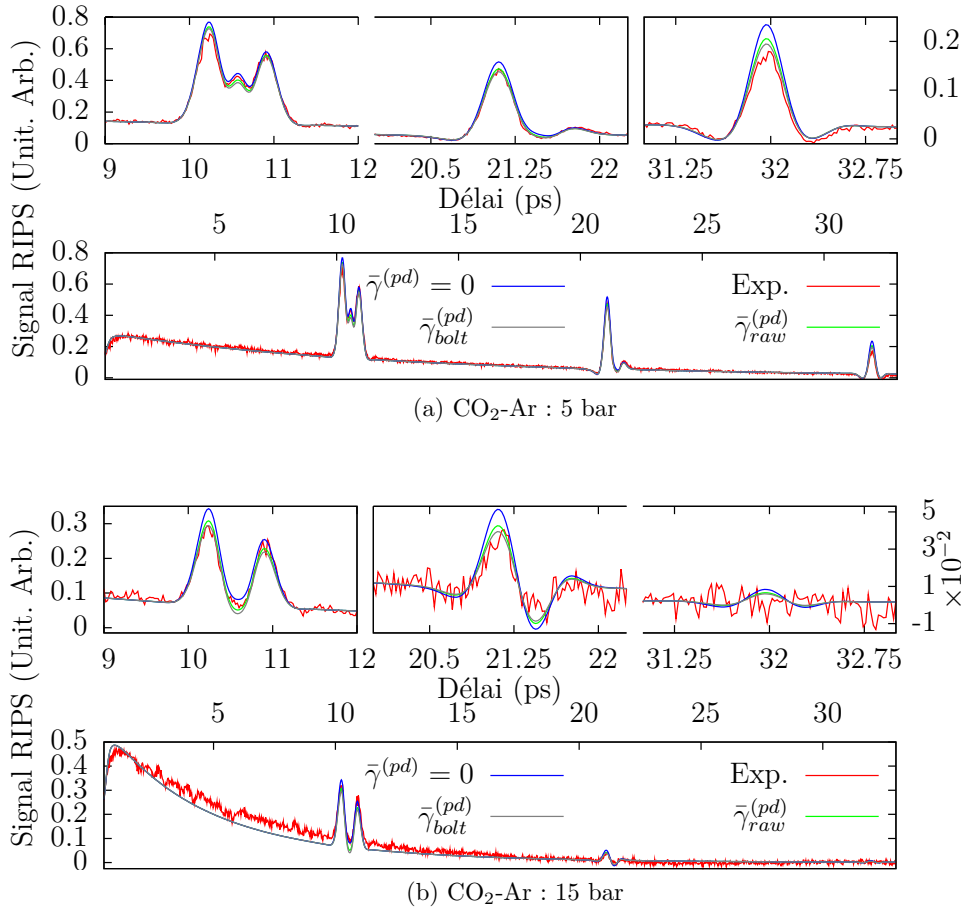


FIG. 3.16: Résultats de la procédure d'ajustement pour des pressions respectives de 5 ( $\mathcal{I}_{eff} = 54TW/cm^2$ ) et 15 ( $\mathcal{I}_{eff} = 51TW/cm^2$ ) bar ainsi que la comparaison simulation/expériences pour les différentes valeurs de  $\bar{\gamma}^{(pd)}$

quantités  $\sigma$  définies par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i - E_i)^2} \quad (3.33)$$

qui sont les écarts-types entre la simulation (ensemble des points  $S_i$ ) et l'expérience (ensemble des points  $E_i$ ). Nous avons évalué ces quantités pour chaque pressions étudiées. Elles sont présentées dans le tableau 3.7

Pour chaque pression présentée, nous observons que la quantité  $\sigma$  diminue quand la contribution élastique des collisions est prise en compte. Nous re-

P (bar)		2	5	7	10	15	20
$\bar{\gamma}^{(pd)} = 0$		0.1618	0.1193	0.0814	0.0479	0.0638	0.0396
$\bar{\gamma}_{raw}^{(pd)}$	$\sigma$	0.1423	0.0929	0.0626	0.0352	0.0463	0.0321
	%	12.05	22.13	23.01	26.50	27.43	19.02
$\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$	$\sigma$	0.1347	0.0858	0.0592	0.0315	0.0456	0.0296
	%	16.7758	28.0847	27.2049	34.1554	28.5282	25.1938

TAB. 3.7: Comparaison des écarts-types  $\sigma$  en fonction du déphasage pur et de la pression. Présentation de la différence relative (en %) sur les écarts-types entre les simulations tenant compte ou non des collisions élastiques.

marquons également que la valeur *bolt* de  $\bar{\gamma}^{(pd)}$  offre une meilleure adéquation entre le modèle et les traces expérimentales. Cependant nous pouvons nous demander si cette valeur est celle qui optimise l'ajustement.

### 3.3.3.3 Détermination d'un $\bar{\gamma}^{(pd)}$ optimum

Pour déterminer une valeur optimum du terme de déphasage pur, nous faisons varier la valeur de celui-ci autour de  $\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$  sans changer les paramètres d'ajustement et calculons l'écart-type associé  $\sigma$ . Cette étude est réalisée individuellement pour chaque pression. La figure 3.17a présente l'évolution de  $\sigma$  en fonction du ratio  $\alpha = \bar{\gamma}^{(pd)} / \bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$  pour une pression de 10 bar. La valeur de ce ratio pour laquelle l'écart-type est minimum nous donne une estimation de  $\bar{\gamma}^{(pd)}$ . La figure 3.17b montre l'évolution du ratio optimal en fonction de la pression.

L'évolution en pression présentée sur la figure 3.17b nous montre que les pressions 5, 7, 10 et 15 bar présentent des valeurs proches du ratio. Les valeurs associées aux pressions 2 et 20 bars sont alors ignorées. Nous avons calculé l'évolution de l'écart-type global, i.e simultanément sur les pressions 5, 7, 10 et 15 bar, en fonction du ratio  $\alpha = \bar{\gamma}^{(pd)} / \bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$ . Le ratio optimum  $\alpha^{opt}$  vaut alors 1.2 et est représenté par le trait plein sur la figure 3.17b. Nous avons alors estimé des valeurs du coefficient de déphasage pur pour le système CO<sub>2</sub>-Ar. Les valeurs mesurées s'écartent de seulement 20% de celles déduites des calculs classiques et sont présentées dans le tableau 3.8

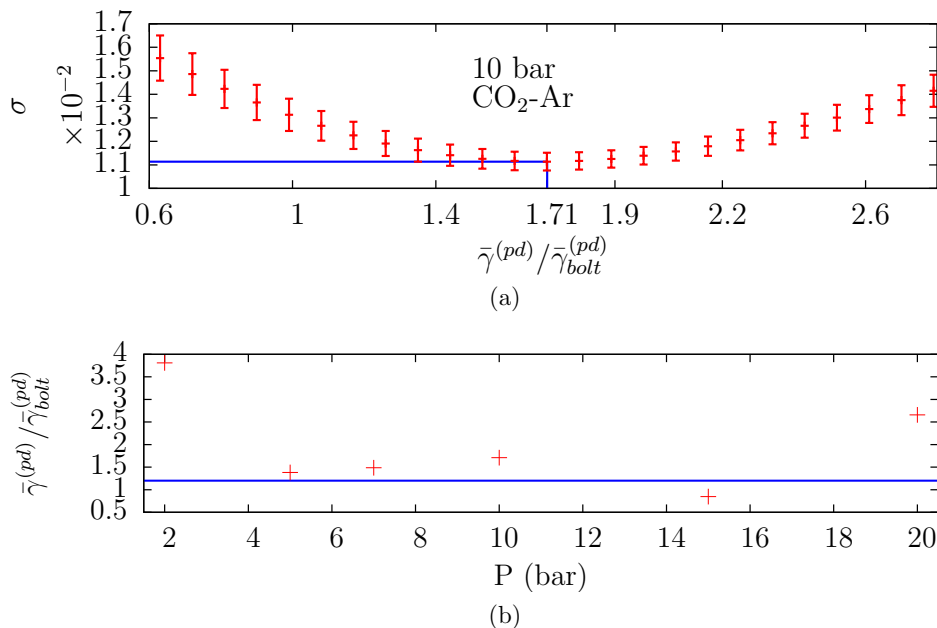


FIG. 3.17: (a) Evolution de  $\sigma$  en fonction du ratio  $\alpha = \bar{\gamma}^{(pd)}/\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$  pour une pression de 10 bar. (b) Evolution du ratio optimal en fonction de la pression. Le trait plein est le ratio qui minimise l'écart-type  $\sigma$  calculé simultanément sur les traces à 5, 7, 10 et 15 bar.

	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Ar
$\bar{\gamma}_{opt}^{(pd)} \times 10^{-2}$ cm <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	0.9668	0.5219

TAB. 3.8: Estimation des valeurs du coefficient de déphasage pur pour le système CO<sub>2</sub>-Ar

Ces résultats sont remarquables car ils constituent à notre connaissance la seule détermination expérimentale du coefficient d'élargissement élastique des raies rotationnelles. Nous validons alors la proposition de T.Seideman d'utiliser l'alignement moléculaire comme outil de mesure du déphasage pur. L'utilisation de ces valeurs dans le cadre CO<sub>2</sub> pur ou bien d'un mélange aux proportions différentes doit être faite avec précaution. En effet l'augmentation de 20 % porte sur la moyenne des coefficients de déphasage pur des partenaires collisionnels



CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>-Ar :

$$\bar{\gamma}_{opt}^{(pd)} = \alpha^{opt} \bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}; \quad \alpha = 1.2 \quad (3.34)$$

$$= \beta^{opt} 0.1 \bar{\gamma}_{bolt}^{CO_2} + \eta^{opt} 0.9 \bar{\gamma}_{bolt}^{Ar}. \quad (3.35)$$

A priori il existe une infinité de couple  $\beta^{opt}, \eta^{opt}$  équivalent à  $\alpha^{opt}$ . Cependant nous pouvons raisonnablement penser que, les valeurs initiales  $\bar{\gamma}_{bolt}^{(pd)}$  étant issues d'un modèle théorique, les coefficients  $\beta^{opt}$  et  $\eta^{opt}$  apporte une correction au modèle de même amplitude relative sur les deux systèmes collisionnels. L'écart entre ces valeurs mesurées "en mélange" et les valeurs réelles doit être faible. L'analyse des données dans CO<sub>2</sub> pur nous permettra de confirmer cette hypothèse.

### 3.3.3.4 Prise en compte de la dépendance en $J$

Nous avons vu dans la section 3.3.3.2 page 107 que la prise en compte de la dépendance vis à vis du nombre quantique  $J$  n'est pas possible avec les équations que nous utilisons. Nous proposons ici une méthode, inspirée de [60], permettant la prise en compte de cette dépendance. Les équations (1.38) page 28, (2.61) page 64 et (2.62) page 64 permettent d'écrire que  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$  est une somme sur  $J$  de termes oscillants aux fréquences  $\omega_J$ , déphasés de  $\Xi_{J,J+2}$  et d'amplitude  $a_J$ . La décroissance en  $J$  est donnée par les coefficients  $\tilde{k}_{JJ+2}$ . Pour simplifier l'écriture, nous nous plaçons à 1 amagat :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c (t) = \sum_{J \geq 0} a_J e^{-\tilde{k}_{JJ+2} t} \cos(\omega_J t + \Xi_{J,J+2}). \quad (3.36)$$

Nous avons donc une expression qui permet d'introduire la dépendance en  $J$  des coefficient d'élargissements élastiques. Si la valeur des différents paramètres présentés peut être déduite des valeurs de  $\rho_{JMJM}^S$  calculées ainsi que des largeurs de raies, nous pouvons également retrouver ces paramètres en réalisant

une transformée de Fourier (bornée) de ce signal :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(\omega) = \int_{t_i}^{t_f} \langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.37)$$

$$= \sum_{J \geq 0} \int_{t_i}^{t_f} \frac{a_J}{2} e^{-\tilde{k}_{JJ+2} t} \left( e^{i(\omega_J t + \Xi_{J,J+2} - \omega t)} + e^{-i(\omega_J t + \Xi_{J,J+2} + \omega t)} \right) dt. \quad (3.38)$$

En analysant le spectre ainsi obtenu à la fréquence  $\omega_J$ , et en considérant que le domaine d'intégration est très grand devant la période d'oscillation associée à  $\omega_J$  ( $t_f - t_i \gg 2\pi/\omega_J$ ), nous pouvons écrire :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(\omega_J) = -\frac{a_J}{2\tilde{k}_{JJ+2}} e^{i\Xi_{J,J+2}} \left[ e^{-\tilde{k}_{JJ+2} t} \right]_{t_i}^{t_f}. \quad (3.39)$$

Par une analyse des différents  $\omega_J$  et pour différentes pressions, nous pouvons alors extraire  $a_J$ ,  $\Xi_{J,J+2}$  et  $\tilde{k}_{JJ+2}$ . Les premiers tests préliminaires montrent que nous pouvons effectivement reconstruire le signal. Cependant certains désaccords subsistent, notamment sur les largeurs de raies qui sont mal reconstruites. Nous supposons que ces désaccords proviennent du trop petit domaine d'intégration considéré. Nous devons donc déterminer le domaine temporel nécessaire à une bonne reconstruction et recalculer nos bases de données. Ce développement ne peut pas être fait dans le cadre de l'alignement permanent, cas pour lequel nous ne pouvons trouver d'expression décrivant explicitement la dépendance en  $J$  de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_p$  par rapport aux largeurs de raies.

Nous remarquons alors que cette méthode peut être utilisée expérimentalement en champ faible, i.e en l'absence de d'alignement permanent, afin de déterminer expérimentalement les largeurs de raies. Nous pouvons également imaginer venir créer un paquet d'ondes rotationnel, constitué d'ondes associées à des  $J$  élevés, mais conservant une distribution de population donnée par Boltzman. Ainsi nous aurions un alignement transitoire avec une signature champ fort mais sans alignement permanent. Ce qui nous permettrait

de déterminer les largeurs de raies associées à ces  $J$  élevés, valeurs qui dans l'état de nos connaissances ne sont pas accessibles expérimentalement. Nous ne savons pas comment créer un tel paquet d'ondes, mais des algorithmes de contrôle optimal [163] ou génétiques [164] pourrait nous permettre de trouver une solution par mise en forme d'impulsions [60].

### 3.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence expérimentalement l'influence des collisions sur la dynamique d'alignement moléculaire dans les systèmes  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  et  $\text{CO}_2\text{-He}$  pour une large gamme d'éclairement et de pressions. En particulier nous avons déterminé, en nous basant sur les travaux théorique de T.Seideman et de S.V.Ivanov, la contribution élastique des collisions à cette dynamique.

Cependant cette étude souffre d'un manque de données à comparer. En effet, seule l'étude de l'alignement de  $\text{CO}_2$  a été faite, et uniquement en mélange avec l'argon pour les densités importantes. Afin de valider ces résultats nous devons continuer l'étude avec d'autres partenaires collisionnels, mais également d'autres molécules radiatives comme  $\text{N}_2$  dont nous connaissons à la fois la dynamique d'alignement et les taux de transfert collisionnels. A cette fin, nous formulons quelques préconisations expérimentales.

- ▷ Etude à des densités proches de 5 amagat. Cette densité permet à la fois d'observer une dynamique sur plusieurs transitoires, tout en ayant une proportion relative d'alignement permanent et d'alignement transitoire exploitable. De plus l'étude à des pressions supérieures n'est pas recommandée du fait des nombreux problèmes de propagation qui apparaissent, ou bien devra être accompagnées de l'étude de la propagation des faisceaux dans ces mêmes conditions.
- ▷ Etude avec la technique FTOP. Cette technique présente l'avantage

d'être monocoup, i.e. à partir d'une seule impulsion nous pouvons obtenir l'évolution en éclaircissements et en délais (celle-ci est cependant limitée à une fenêtre de quelques picosecondes). Dès lors, le temps d'acquisition peut être considérablement réduit limitant ainsi l'impact des fluctuations lentes du laser. En effet la cadence du laser étant de 1 kHz, une moyenne de 200 images est faite en 200 ms. Un autre avantage est de pouvoir contrôler plus rigoureusement l'homogénéité de l'oscillateur local. L'inconvénient majeur de cette méthode étant la complexité de l'analyse.

Nous attirons également l'attention du lecteur sur le fait que la portée de cette étude va plus loin que la seule analyse de l'influence des collisions sur la dynamique d'alignement. En effet, pour arriver à ce résultat, nous avons étudié les différents effets qui peuvent apparaître dès lors que nous voulons réaliser des expériences en champ fort dans des conditions de fortes pressions. Ces conditions sont peu souvent rencontrées (ou évitées) en raison précisément des effets complexes (tels ceux de propagation) qui peuvent perturber les processus d'interaction laser/molécules étudiés.

## Deuxième partie

# Effet Kerr optique d'Ordre élevé : HOKE

## CHAPITRE 4

# Effet Kerr d'ordre élevé dans les gaz : observations expérimentales à 400 nm dans l'air

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Contexte . . . . .</b>	<b>118</b>
<b>4.2</b>	<b>Développement théorique de l'effet Kerr . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>4.3</b>	<b>Dispersion des HOKE et modélisation du signal à 400 nm . . . . .</b>	<b>126</b>
4.3.1	Dispersion des $n_{2m}$ . . . . .	126
4.3.2	Dispersion de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ . . .	129
<b>4.4</b>	<b>Etude à 400 nm : détection synchrone . . . . .</b>	<b>130</b>
4.4.1	Problématique à 400 nm . . . . .	130
4.4.2	Détection synchrone ("Lock-in") par modulation du délai pompe/sonde pour la détection de faibles signaux	132
4.4.2.1	Principe de la mesure . . . . .	132
4.4.2.2	Observation de l'inversion dans l'air . . . . .	137
4.4.2.3	Conclusion . . . . .	143

---

Découvert en 1875 par le physicien écossais John Kerr, l'effet Kerr électronique statique est une variation ( $n^K$ ) de l'indice de réfraction créée dans un matériau par un champ électrique extérieur. Cette variation d'indice est la conséquence de la déformation du nuage électronique par le champ externe. Quand un champ électromagnétique est à l'origine de cet effet, comme un laser femtoseconde, nous parlons alors d'effet Kerr optique [165]. Dans les gaz et tant que l'éclairement reste en dessous du  $\text{TW}/\text{cm}^2$ , la variation d'indice créée varie selon le carré du champ électrique appliqué (donc proportionnelle à l'éclairement :  $n^K \propto \mathcal{I}$ ). Lorsque l'éclairement devient très intense ( $> 1 \text{ TW}/\text{cm}^2$ ), la variation d'indice doit être décrite avec des termes de non-linéarité d'ordre supérieur.

## 4.1 Contexte

La mise en évidence expérimentale de l'Effet Kerr d'Ordre Elevé (HOKE) n'est connue que dans le cas de quelques liquides et solides pour lesquels la valeur du premier indice hautement non-linéaire ( $n_4$ ) a été mesurée [166–170]. Dans cette partie, nous allons étudier la contribution des termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr<sup>1</sup> (High Order Kerr terms) dans les gaz. :

$$n^K = \sum_{m=1}^{\infty} n_{2m} \mathcal{I}^m. \quad (4.1)$$

Ces termes peuvent se manifester dès lors que les éclairements utilisés deviennent de l'ordre de quelques dizaines de térawatts par centimètre carré dans les gaz. Nous disposons dans l'air de valeurs pour  $n_4$  [171–173]. Mais elles sont soit issues de calculs théoriques, basés sur l'extrapolation du modèle décrivant l'effet Kerr ( $n_2$ ), soit issues de paramètres ajustés pour décrire la propagation d'impulsions intenses et ultracourtes dans l'air.

<sup>1</sup>La contribution à l'ordre  $2m$  ( $n_{2m}$ ) de l'effet Kerr est reliée au tenseur d'ordre  $2m + 1$  ( $\chi^{2m+1}$ ) de la susceptibilité électrique. Dans le cas de l'effet Kerr optique, où seuls les champs électromagnétiques sont à l'origine de la variation d'indice, les termes d'ordre impair de l'effet Kerr n'existent pas.

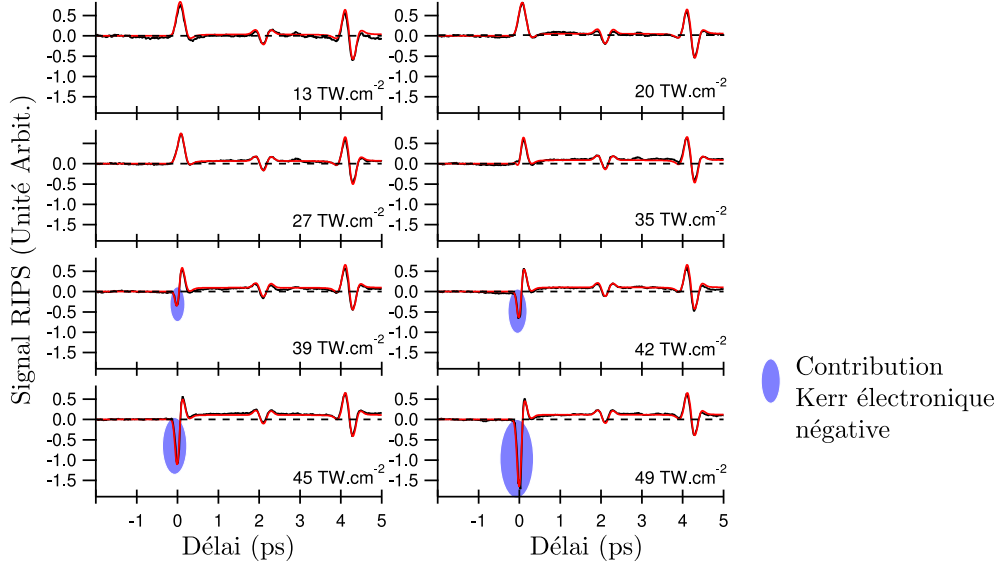


FIG. 4.1: Ajustement (trait rouge) des traces expérimentales (trait noir) obtenues dans l'azote à 100 mbar et à température ambiante par la technique RIPS. Mise en évidence de l'apparition de la contribution négative de l'effet Kerr lorsque l'éclairement augmente. Tirée de [100]

Dans ce contexte, Loriot et al. ont montré [100–102] que la prise en compte des effets d'ordre supérieur (jusqu'à  $n_{10}$ ) devait être faite pour décrire le comportement du signal aux délais autour de 0, i.e lorsque les impulsions sonde et pompe sont envoyées au même instant dans le milieu gazeux. Ces observations sont présentées sur la figure 4.1. Les traces expérimentales présentées sont faites avec la technique RIPS hétérodyne, dans  $N_2$ , pompe et sonde à 800 nm et pour des pressions modérées ( $< 1$  bar). Nous avons donc accès au signe de la biréfringence. Lors de l'évolution en éclairement du délai 0, nous pouvons discerner une contribution positive, due à l'alignement que nous appelons réponse retardée rotationnelle, et une contribution négative. Cette dernière contribution correspond à la manifestation des termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr ( $n^K$ ). En effet celui-ci, dépourvu de ces contributions non-linéaires, possède la



même dépendance que le signal d'alignement vis-à-vis de l'éclairement :

$$I_{RIPS}^{hété.}(\tau) \propto \left[ \left( \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_o\epsilon_o} \underbrace{[\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3]}_{\propto \mathcal{I}} + \overbrace{\Delta n^K}^{\propto n_2 \mathcal{I}} \right) \otimes \mathcal{E}_{sonde}^2(t) \right]_{t=\tau} . \quad (4.2)$$

En l'absence de contribution de non linéarité supérieure, le signal au délai 0 ne doit pas se démarquer du reste de la trace d'alignement. Or nous remarquons que la contribution Kerr au signal, positive pour de faibles éclairements, devient négative pour des éclairements importants. Ce comportement a été confirmé dans plusieurs gaz moléculaires [100–102] :  $N_2$ ,  $O_2$ , Air, ainsi que dans l'Argon. L'analyse de ces traces a montré que ce comportement résulte d'une alternance de signe sur les termes d'ordre élevé de l'effet Kerr ( $n_4$  et  $n_8 < 0$ ) . La figure 4.2 représente l'évolution de l'indice Kerr en fonction de l'éclairement.

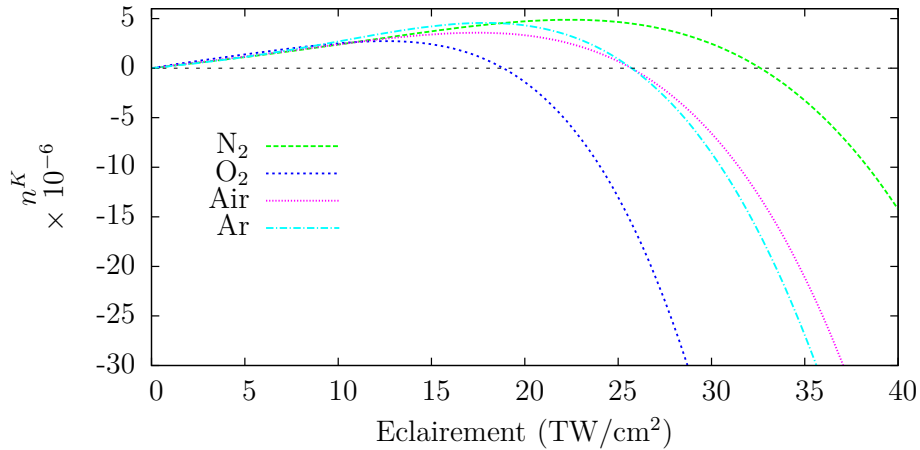


FIG. 4.2: Evolution de l'indice Kerr en fonction de l'éclairement à 800 nm, modélisée par les  $n_{2m}$  déterminés par V. Lorient [100–102] et présentés dans le tableau 4.3 page 129, pour différents gaz.

Nous appelons éclairement d'inversion  $\mathcal{I}^{inv}$  l'éclairement pour lequel l'indice  $n^K(\mathcal{I})$  est nul, ce qui constitue le seuil à partir duquel l'indice lié à l'effet Kerr devient négatif. Cet éclairement est différent selon le milieu considéré :

$$n^K(\mathcal{I}^{inv}) = 0. \quad (4.3)$$

La contribution des effets d'ordre supérieur à deux joue un rôle dans de nombreux phénomènes. Elle se révèle d'une importance capitale dans l'interprétation du phénomène de filamentation où elle implique un changement de paradigme (annexe C.1 page 158). Afin de limiter les controverses liées à ce nouveau modèle, nous avons voulu conforter l'interprétation en terme d'indice de réfraction de la contribution négative à la biréfringence mesurée. Pour ce faire, nous avons vérifié que le comportement décrit précédemment ne dépendait pas de la longueur d'onde. Cette étude adoptant une méthode d'extraction de petits signaux en configuration RIPS est présentée par la suite.

## 4.2 Développement théorique de l'effet Kerr

L'indice de réfraction d'un milieu, quantité reliée à la vitesse de phase  $v_p = \frac{c}{n}$  d'une onde monochromatique<sup>2</sup> et qui dépend de la longueur d'onde considérée (dépendance donnée par la relation de dispersion), est relié à la susceptibilité électrique  $\chi$ . Cette grandeur caractérise la réponse du milieu, appelée polarisation  $\mathbf{P}(t)$ , à la sollicitation lumineuse par le champ  $\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2}\mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t) + c.c.$  [165] :

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}(t) \tag{4.4}$$

$$n = \sqrt{1 + \chi}. \tag{4.5}$$

Dans le cadre de l'optique linéaire, nous supposons que le champ  $\mathbf{E}(t)$  est suffisamment faible pour que la réponse du milieu soit linéaire. La susceptibilité est alors un tenseur de rang un et l'indice de réfraction associé est noté  $n_o$ . Lorsque le champ considéré devient plus important, la réponse du milieu devient non linéaire. Nous décrivons alors cette non linéarité par un développement en puissance du champ de la polarisabilité. Pour simplifier ce développement, nous considérons que le champ est monochromatique de pulsation  $\omega$ .

---

<sup>2</sup> $c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide

Nous écrivons également la polarisation comme [165] :

$$\mathbf{P}(t) = \frac{1}{2} \sum_s \mathbf{P}(\omega_s) e^{-i\omega_s t} + c.c \quad (4.6)$$

avec  $\omega_s = q\omega$ ;  $q \in \mathbb{N}$ . Nous regardons le signal à la fréquence du champ. Nous nous intéressons donc seulement à la polarisabilité  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  émise à la pulsation  $\omega$  ( $q = 1$ ) :

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \underbrace{\sum_{m=1}^{\infty} \mathbf{P}^{(2m+1)}(\omega)}_{\mathbf{P}^{NL}(\omega)} \quad (4.7)$$

où  $2m + 1$  est l'ordre du tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2m+1)}$  associé à la polarisation  $\mathbf{P}^{(2m+1)}(\omega)$  du même ordre. Afin de décrire correctement les indices Kerr d'ordre élevé et leur détection par la méthode de mesure de biréfringence RIPS, nous devons tenir compte de la polarisation des impulsions pompe et sonde. Nous considérons que le champ pompe est polarisé selon l'axe  $\mathbf{x}$  et la sonde à  $45^\circ$  de cet axe (l'impulsion se propage selon l'axe  $\mathbf{z}$ ). La biréfringence subie par l'impulsion sonde, qui est la différence entre les indices selon  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$ , s'exprimera donc en fonction des polarisations selon ces deux axes. Nous pouvons montrer que leur expression est donnée par<sup>3</sup> [175] :

$$\mathbf{P}_x^{(2m+1)}(\omega^s) = \frac{1}{4^m} \frac{(2m+1)!}{m!m!} \epsilon_o \chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}(-\omega^s) |E_x^p(\omega^p)|^{2m} E_x^s(\omega^s) \quad (4.8)$$

$$\mathbf{P}_y^{(2m+1)}(\omega^s) = \frac{1}{4^m} \frac{(2m+1)!}{m!m!} \epsilon_o \chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}(-\omega^s) |E_x^p(\omega^p)|^{2m} E_y^s(\omega^s). \quad (4.9)$$

Les exposants  $s$  et  $p$  indiquent l'appartenance à la sonde ou à la pompe du paramètre. Comme mentionné précédemment nous étudions la polarisation créée à la même fréquence que les impulsions pompe et sonde :  $\omega^s = \omega^p = \omega$ . La nota-

<sup>3</sup>La polarisation produite par l'impulsion pompe diffère de celle produite par la sonde d'un facteur  $m + 1$  (polarisation divisée par ce facteur) : phénomène d'artefact cohérent. Cette différence est liée au nombre de permutations des champs possibles dans l'expression des polarisations [174]

tion  $\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}(-\omega^s)$  est une contraction de la notation  $\underbrace{\chi_{x \dots x}^{(2m+1)}}_{2m+2 \text{ fois}}(-\omega^s, \omega^p, \omega^s, -\omega^p)$ .

Nous avons également considéré que le milieu non linéaire présente des pertes suffisamment faibles (nous sommes loin de toute résonance électronique) pour être négligées, ce qui implique que toutes les susceptibilités non linéaires sont considérées réelles. Nous utilisons également la symétrie complète de permutation [165], qui exprime que toutes les fréquences des susceptibilités peuvent être permutées dès lors que nous permutons de la même façon les indices associés aux coordonnées cartésiennes  $i_x$  :

$$\chi_{i_i, \dots, i_j, \dots, i_p}^{(2m+1)}(-\omega; \omega_{n_i}, \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_p}) = \chi_{i_j, \dots, i_p, \dots, i_i}^{(2m+1)}(-\omega; \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_p}, \dots, \omega_{n_i}). \quad (4.10)$$

Nous injectons les expressions (4.8) et (4.9) dans la définition (4.7) de la polarisation à la pulsation  $\omega$ . En utilisant la définition (4.4) reliant la polarisabilité à la susceptibilité et la définition (4.5) de l'indice de réfraction, nous pouvons exprimer ce dernier selon les composantes cartésiennes  $x$  et  $y$  :

$$n_{\bullet}^2 = n_o^2 + \sum_{m=1}^{\infty} \Omega_m \chi_{\star}^{(2m+1)}(-\omega^s) \mathcal{I}^m \quad (4.11)$$

$$\Omega_m = \left( \frac{1}{2n_o c \epsilon_o} \right)^m \frac{(2m+1)!}{m! m!} \quad (4.12)$$

$$\bullet = x \Rightarrow \star = (2m+2)x$$

$$\bullet = y \Rightarrow \star = (2)y(2m)x$$

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2} \epsilon_o c n_o E_x^{p2}. \quad (4.13)$$

La biréfringence  $\Delta n^K$  est exprimée en considérant que la variation d'indice liée à l'effet Kerr est faible devant la valeur moyenne  $n_o$  de l'indice de réfraction et

en utilisant l'équation (4.11) :

$$n_x^2 - n_y^2 = (n_x + n_y)(n_x - n_y) \simeq 2n_o \Delta n^K \quad (4.14)$$

$$\Delta n^K = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2n_o} \Omega_m \mathcal{I}^m \left[ \chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}(-\omega^s) - \chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}(-\omega^s) \right]. \quad (4.15)$$

Pour aller plus loin dans le calcul nous devons définir une relation entre  $\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}$  et  $\chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}$ . La relation utilisée par Loriot et al. [101, 176] est basée sur une généralisation de la relation de Owyong [174, 176, 177] qui permet d'exprimer la susceptibilité d'ordre trois en fonction des susceptibilités d'ordre un :

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &\propto \chi^{(1)}(\omega_\sigma) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2) \chi^{(1)}(\omega_3) \\ &\times \{ \delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl} \} \end{aligned} \quad (4.16)$$

↓  
généralisation

$$\begin{aligned} \chi_{i_1, \dots, i_j, \dots, i_p}^{(2m+1)}(-\omega_\sigma; \omega_{n_1}, \dots, \omega_{n_j}, \dots, \omega_{n_p}) &\propto \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega_{n_j}) \dots \chi^{(1)}(\omega_{n_p}) \dots \chi^{(1)}(\omega_{n_i}) \\ &\times \sum_s \delta_{i_1 i_j} \dots \delta_{i_k i_p} \end{aligned} \quad (4.17)$$

avec  $\sum_s$  la somme sur toutes les permutations. En écrivant spécifiquement ces relations pour  $\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}$  et  $\chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}$  nous aboutissons à la relation :

$$\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)} = (2m+1) \chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}. \quad (4.18)$$

Nous pouvons alors exprimer la biréfringence liée à l'effet Kerr (équation (4.15)) comme :

$$\Delta n^K = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2m}{2m+1} n_{2m}(-\omega^s; \omega^p) \mathcal{I}^m \quad (4.19)$$

$$n_{2m}(-\omega^s; \omega^p) = \chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)} \underbrace{\frac{1}{2n_o} \left( \frac{1}{2n_o c \epsilon_o} \right)^m \frac{(2m+1)!}{m! m!}}_{\Omega_m / (2n_o)} \quad (4.20)$$

avec  $n_{2m}(-\omega^s; \omega^p)$  l'indice de réfraction non linéaire d'ordre  $2m$  créé par une

impulsion à la fréquence  $\omega^p$  mais ressenti par une impulsion à la fréquence  $\omega^s$ . Nous rappelons que dans ce développement l'exposant  $p$  ou  $s$  sert seulement à définir l'appartenance à l'impulsion pompe ou sonde de la pulsation considérée,  $\omega^s = \omega^p$ . Nous vérifions que pour le cas  $m = 1$  nous retrouvons l'expression bien connue [165, 174] de  $n_2 = \frac{6}{4} \frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_0^2}$ . En fait cette expression peut différer d'un facteur  $m + 1 = 2$  par rapport à celles rencontrées dans la littérature, car comme mentionné dans la note 3 page 122, nous avons décrit l'influence de la modification de l'indice du milieu par une impulsion sur une autre impulsion (effet croisé). Nous avons alors la relation :

$$\underbrace{n_{2m}(-\omega^s; \omega^p)}_{\text{XPM}} = (m + 1) \underbrace{n_{2m}(-\omega^p; \omega^p)}_{\text{SPM}}. \quad (4.21)$$

Nous appelons SPM et XPM les indices ressentis respectivement par la pompe et par la sonde<sup>4</sup>. Nous notons également que par définition (équation (4.3) page 120), l'éclairement d'inversion SPM diffère de l'éclairement d'inversion XPM. Dans la suite du manuscrit nous faisons toujours référence, sauf mention contraire, aux HOKE et à l'éclairement d'inversion XPM.

Une récente étude [175] montre qu'une relation entre  $\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)}$  et  $\chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}$  peut être démontrée, sans faire l'approximation de Owyong, dans le cas d'impulsions pompe et sonde polarisées linéairement à 45° l'une de l'autre. Nous obtenons alors :

$$\chi_{(2m+2)x}^{(2m+1)} = (2^m + 1) \chi_{(2)y(2m)x}^{(2m+1)}. \quad (4.22)$$

Cette étude montre cependant que l'estimation des  $n_{2m}$  est seulement modifiée de quelques pour-cents ( $n_2$  et  $n_4$  sont d'ailleurs inchangés). Dans la suite du manuscrit nous ne tenons pas compte de ces modifications, car nous voulons comparer nos résultats à ceux de V. Lorient.

---

<sup>4</sup>Cette notation fait référence aux phénomènes de Self Phase Modulation (SPM) et Cross Phase Modulation (XPM) [178], bien connue dans le domaine de la propagation d'impulsion, qui consistent en une modification de la phase de l'impulsion pompe (SPM) ou sonde (XPM) au travers de l'effet Kerr induit par l'impulsion pompe.

### 4.3 Dispersion des HOKE et modélisation du signal à 400 nm

Nous avons voulu vérifier que l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr, quand l'éclairement augmente, existe toujours lorsque la longueur d'onde d'étude n'est plus 800 nm mais 400 nm. Pour ce faire, nous avons enregistré des traces expérimentales dans ces conditions, présentées dans le chapitre 4.4 page 130. La modélisation de ces traces nécessite de tenir compte de la dispersion des  $n_{2m}$  ainsi que de la dispersion de l'anisotropie de polarisabilité  $\Delta\alpha$ . En effet comme le montre l'équation (4.2) page 120 l'importance relative du signal lié à l'alignement moléculaire par rapport au signal lié à l'effet Kerr dépend de ces paramètres et donc de leur dispersion.

#### 4.3.1 Dispersion des $n_{2m}$

Nous avons utilisé deux méthodes afin de déterminer la valeur des  $n_{2m}$  dans  $O_2$  et  $N_2$  à la longueur d'onde de 400 nm.

1. *Miller généralisé* : la première méthode est basée sur une extension de la formule de Miller [179]. Dans sa forme originelle, cette relation empirique, dérivée d'observations dans des matériaux ferro-électriques, permet de relier la susceptibilité d'ordre deux à la susceptibilité d'ordre un si l'on connaît la relation de dispersion sur les  $\chi^{(1)}$ . La généralisation de cette relation aux susceptibilités d'ordre supérieur a été faite par l'équipe de J.P. Wolf [180]. Son expression en fonction des indices de réfraction non linéaires est donnée par :

$$n_{2m}(\lambda) = n_{2m}(\lambda_o) \left[ \frac{n_o^2(\lambda) - 1}{n_o^2(\lambda_o) - 1} \right]^{2(m+1)} \quad (4.23)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde à laquelle nous voulons connaître l'indice d'ordre  $2m$ ,  $\lambda_o$  la longueur d'onde de référence et  $n_o$  les indices de réfrac-

tion linéaire. En première approximation, nous pouvons considérer que la valeur des  $n_{2m}$  pour l'air est donnée par la relation [181] :

$$n_{2m}^{air} = 0.79n_{2m}^{N_2} + 0.21n_{2m}^{O_2} \quad (4.24)$$

où 0.79 et 0.21 sont les concentrations relatives des espèces  $N_2$  et  $O_2$  dans l'air. La valeur des indices de réfraction est donnée dans notre étude par la relation de Sellmeier :

$$(n_o - 1)10^8 = a_o + \frac{a_1}{r_1 - 1/\lambda^2} \quad (4.25)$$

avec  $\lambda$  en  $\mu m$ . Les paramètres  $a_o$ ,  $a_1$  et  $r_1$  dépendent du milieu considéré. Leurs valeurs [181] pour  $N_2$  et  $O_2$  sont présentées dans le tableau 4.1. Les valeurs de  $n_{2m}$  calculées avec ces paramètres sont présentées dans le tableau 4.3

Gaz	$a_o$	$a_1$	$r_1$	$(n_o - 1)10^4$
$N_2$	8736.28	2398095.2	128.7	2.76
$O_2$	15532.45	456402.97	50	2.5

TAB. 4.1: Coefficients de Sellmeier pour l'azote et l'oxygène [181]

## 2. Détermination expérimentale de Mizrahi et Shelton

Mizrahi et al. ont étudié [176] expérimentalement la dispersion de l'ordre trois de la susceptibilité dans l'argon,  $N_2$  et  $O_2$ . Ils se sont alors basés sur une description de la susceptibilité électrique d'ordre un et trois de la forme :

$$\chi^{(2m+1)}(\omega) = \chi^{(2m+1)}(0) \left[ 1 + c^\dagger(2m+2) \left( \frac{\omega}{\omega_o} \right)^2 \right]; \quad m = 0, 1 \quad (4.26)$$

dans laquelle le paramètre  $c^\dagger$  vaut  $1/2$  quand  $m = 0$  et prend une autre valeur qui dépend de la molécule quand  $m=1$ . Ce paramètre effectif est alors ajusté sur leurs expériences de mesure du  $\chi^{(3)}$ . Le coefficient  $\omega_o$  est



ajusté sur des données expérimentales de  $\chi^{(1)}$ .  $\omega_o$  décrit alors de façon effective l'action de l'ensemble des résonances électroniques sur la relation de dispersion<sup>5</sup>. Nous avons étendu ce modèle aux indices<sup>6</sup> d'ordre  $2m$  ( $m > 1$ ) en utilisant la relation de Owyong généralisée et en considérant que nous sommes loin de la résonance effective  $\omega_o$  (valeur typique de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  à comparer à  $12\,500 \text{ cm}^{-1} \equiv 800 \text{ nm}$ ). Nous aboutissons alors à une relation entre les indices à la fréquence  $\omega$  et  $2\omega$  :

$$\frac{n_{2m}(2\omega)}{n_{2m}(\omega)} = \frac{1 + 4c^\dagger(2m+2)(\omega/\omega_o)^2}{1 + c^\dagger(2m+2)(\omega/\omega_o)^2}. \quad (4.27)$$

Le tableau 4.2 présente la valeur des différents paramètres du modèle.

Les valeurs des  $n_{2m}$  déduites sont présentées dans le tableau 4.3

Gaz	$\omega_o$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$c^\dagger$
N <sub>2</sub>	126	3.75
O <sub>2</sub>	119	5.75

TAB. 4.2: Paramètres de l'équation (4.27) utilisés. D'après [176]

Les deux modèles présentés sont tous deux des généralisations de loi empiriques vérifiées seulement pour la susceptibilité d'ordre trois. Leur capacité à reproduire la valeur des tenseurs aux ordres supérieurs n'est pas démontrée. Nous verrons d'ailleurs dans la suite du manuscrit que la dispersion des termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr semble être surestimée dans les deux cas. Nous constatons également que cette dispersion induit une variation de l'éclairement d'inversion de l'ordre de 8% par rapport à l'éclairement d'inversion à 800 nm, cependant cet éclairement est le même pour les deux modèles de dispersion malgré des paramètres différents.

<sup>5</sup>Nous rappelons que les susceptibilités électriques, et par définition les indices de réfraction, sont liées aux niveaux électroniques des atomes et molécules

<sup>6</sup>Nous rappelons que la susceptibilité d'ordre  $2m+1$  est reliée à l'indice de réfraction d'ordre  $2m$  par l'équation (4.20) page 124

Gaz		$n_2 \times 10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /TW	$n_4 \times 10^{-8}$ cm <sup>4</sup> /TW <sup>2</sup>	$n_6 \times 10^{-9}$ cm <sup>6</sup> /TW <sup>3</sup>	$n_8 \times 10^{-11}$ cm <sup>8</sup> /TW <sup>4</sup>	$\mathcal{I}^{inv}$ TW/cm <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	Miller g.	2.44	-0.19	0.69	-2.85	31
	Mizrahi	3.04	-0.25	0.94	-4	30
	(800 nm)	2.2	-0.16	0.56	-2.2	33
O <sub>2</sub>	Miller g.	3.75	-1.96	2.61	-15.6	17
	Mizrahi	5.14	-2.83	3.82	-22.75	17
	(800 nm)	3.2	-1.55	1.9	-10.5	19
Air	Miller g.	2.7	-0.54	1.07	-5.4	24
	Mizrahi	3.46	-0.76	1.52	-7.7	24
	(800 nm)	2.4	-0.45	0.84	-4	26

TAB. 4.3: Valeur extrapolée à 400 nm des  $n_{2m}$  pour N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et l'air. Rappel des valeurs déterminées à 800 nm dans le cas de l'air [101] et éclaircissements d'inversion "XPM" associés.

### 4.3.2 Dispersion de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une expression pour N<sub>2</sub>, issue de calculs *ab initio*, de l'anisotropie de polarisabilité [182]. Afin de déterminer une valeur pour O<sub>2</sub> nous utilisons des relations issues des susceptibilités d'ordre un. En effet, la polarisabilité  $\alpha(\omega)$  d'une molécule (grandeur microscopique) est reliée à la susceptibilité d'ordre un du gaz de molécules (grandeur macroscopique) par la relation [165] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_o}{N} \chi^{(1)}(\omega) \quad (4.28)$$

avec N le nombre de molécules radiatives par unité de volume. Nous considérons alors que le ratio des anisotropies de polarisabilité  $\Delta\alpha$  (équation (1.10) page 20) à 400 nm de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> est le même que le ratio des  $\chi^{(1)}$  de ces deux espèces. Ratio lui-même relié au rapport des susceptibilités d'ordre un à 800 nm par une constante  $\mathcal{C}$ . Nous avons alors la relation :

$$\frac{\Delta\alpha^{O_2}}{\Delta\alpha^{N_2}} \Big|_{400 \text{ nm}} = \frac{\Delta\alpha^{O_2}}{\Delta\alpha^{N_2}} \Big|_{800 \text{ nm}} \underbrace{\frac{(n_o^{O_2})^2 - 1}{(n_o^{N_2})^2 - 1} \Big|_{400 \text{ nm}} \frac{(n_o^{N_2})^2 - 1}{(n_o^{O_2})^2 - 1} \Big|_{800 \text{ nm}}}_{\mathcal{C}}. \quad (4.29)$$

Pour estimer le coefficient  $\mathcal{C}$ , nous utilisons la relation de Sellmeier (équation (4.25)) avec les données du tableau 4.3. Nous aboutissons alors à  $\mathcal{C} = 1.0139$ . De la référence [182], nous tirons une relation entre l'anisotropie de polarisabilité à 400 nm et à 800 nm de  $N_2$ , donnée par :

$$\Delta\alpha^{N_2}\Big|_{400\text{ nm}} = 1.032 \Delta\alpha^{N_2}\Big|_{800\text{ nm}} . \quad (4.30)$$

En insérant cette expression dans l'équation (4.29), nous aboutissons alors à l'expression finale nous donnant à 400 nm l'anisotropie de polarisabilité de  $O_2$  en fonction sa valeur à 800 nm :

$$\Delta\alpha^{O_2}\Big|_{400\text{ nm}} = 1.047 \Delta\alpha^{O_2}\Big|_{800\text{ nm}} . \quad (4.31)$$

Les valeurs d'anisotropies de polarisabilité à 800 nm et extrapolées à 400 nm sont présentées dans le tableau 4.4

Gaz	$\Delta\alpha$ (u.a)	
	800 nm	400 nm
$N_2$	4.6	4.75
$O_2$	7.25	7.6

TAB. 4.4: Anisotropies de polarisabilité à 800 nm [116, 117] et extrapolées à 400 nm (en unités atomiques)

## 4.4 Etude à 400 nm : détection synchrone

### 4.4.1 Problématique à 400 nm

Nous avons modifié la configuration expérimentale utilisée pour l'enregistrement des traces d'alignement à des pressions supérieures à 2 bar qui mettait alors en jeu un faisceau pompe à une longueur d'onde de 800 nm et un faisceau sonde à une longueur d'onde de 400 nm. Nous avons placé sur le trajet de la pompe un deuxième cristal de B.B.O afin de doubler la fréquence du faisceau

pompe. Le diamètre de celui-ci ( $\simeq 1$  cm) est réduit d'un facteur cinq afin d'augmenter le rendement de conversion. Il est ensuite augmenté d'un facteur quatre après passage dans le B.B.O. Plusieurs problématiques se sont alors posées.

1. *Energies transmises* : Les coefficients de réflexion des miroirs, constitués d'une couche d'argent, et de transmission des optiques (polariseurs, lentilles, etc.) sont plus faibles pour un faisceau à 400 nm. Ce n'est pas un problème pour le faisceau sonde, car nous n'avons pas besoin que les impulsions associées soient énergétiques. Par contre, les impulsions pompes doivent elles, l'être. En effet nous voulons observer le phénomène d'inversion du signe de la biréfringence liée aux termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr. La contribution de ces termes étant d'autant plus importante que l'éclairement est important, nous devons avoir des impulsions pompes à 400 nm suffisamment intenses pour observer l'influence des HOKE. Pour pallier ce problème nous avons placé le B.B.O au plus près de la zone d'interaction. Le faisceau pompe à 400 nm est alors renvoyé par seulement deux miroirs. Le premier est un miroir dichroïque, choisi afin de réfléchir (avec un meilleur coefficient que les miroirs argent) les longueurs d'onde à 400 nm et de transmettre les longueurs d'onde à 800 nm. Ce miroir nous permet aussi de filtrer la composante à 800 nm du faisceau pompe qui n'a pas été convertie. Il faut contrôler l'importance de cette contribution qui pourrait faire apparaître sur nos traces d'alignement un deuxième jeu de transitoires décalé dans le temps. Nous avons également enlevé le polariseur placé sur le trajet de la pompe, source importante de perte d'énergie et de dispersion, et contrôlé l'orientation de la polarisation du faisceau pompe au moyen de la seule lame  $\lambda/2$ . L'énergie des impulsions pompes est alors contrôlée par des filtres neutres placés sur le trajet de celles-ci.

2. *Diffusion* : La deuxième problématique qui s'est posée est la forte dif-

fusion de l'impulsion pompe. De type Rayleigh [110], i.e. produite par les particules (atomes et molécules) de taille petite devant la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau, elle est d'autant plus importante que la longueur d'onde est faible ( $\mathcal{I}_{Rayleigh} \propto 1/\lambda^4$ ). Nous avons déjà rencontré ce problème dans nos expériences à fortes densités, que nous avons résolu en travaillant avec des impulsions pompes et sondes de longueur d'onde différente. Or notre étude impose des longueurs d'ondes identiques. Dans cette configuration nous avons un signal RIPS porteur de l'information sur la biréfringence induite dans le milieu, masquée par une forte diffusion Rayleigh de la pompe. Nous devons alors utiliser une méthode de mesure du signal nous permettant d'extraire des petits signaux "noyés" dans un bruit important.

## 4.4.2 Détection synchrone ("Lock-in") par modulation du délai pompe/sonde pour la détection de faibles signaux

### 4.4.2.1 Principe de la mesure

La méthode que nous avons utilisée est la détection synchrone. Cette méthode a déjà démontré son efficacité dans divers domaines nécessitant la détection de petit signaux [183, 184]. Le principe général des configurations mettant en œuvre ce type de détection est d'effectuer une mesure dans une zone spectrale du signal pour laquelle le bruit  $b(t)$  est moindre et avec une bande passante très faible. La configuration "Lock-in" [185] consiste à réaliser une mesure en quatre étapes : modulation, amplification (sélective), démodulation et filtrage spectral. Les trois dernières étapes sont réalisées par un amplificateur "Lock-in". Nous avons utilisé le modèle SR810 DSP de chez Stanford Research Systems.

1. *Modulation* : Notre signal RIPS à un délai  $\tau$  donné  $I_{RIPS}(\tau)$ , est modulé

en délai<sup>7</sup> à une pulsation  $\omega_p$ . L'amplitude de modulation est  $m$  :

$$S_r(\tau) = I_{RIPS}(\tau + m \cos \omega_p t). \quad (4.32)$$

Arndt R. a montré [183] que ce signal peut être décomposé en une somme d'harmoniques à la fréquence  $n\omega_p$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) :

$$S_r(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{S}_r^n(\tau) \cos n\omega_p t \quad (4.33)$$

$$\tilde{S}_r^n(\tau) = \frac{(-1)^n}{\pi} \iota_n \int_{-m}^m d\tau' I_{RIPS}(\tau - \tau') \frac{T_n(\tau'/m)}{\sqrt{(m^2 - \tau'^2)}} \quad (4.34)$$

avec  $\iota_o = 1, \iota_n = 2$  quand  $n = 1, 2, \dots$  et  $T_n(\tau)$  le polynôme de Tchebichev d'ordre  $n$ . Expérimentalement, le délai est modulé aux alentours de 30 Hz. Cette fréquence, plus lente que le taux de répétition du laser afin de pouvoir discrétiser la modulation, est contrôlée par le MasterClock. Cet appareil nous permet de synchroniser tous les autres par rapport au train d'impulsions émis par l'oscillateur femtoseconde. Cette modulation se fait en plaçant sur le trajet de la sonde une lame de verre avec un angle  $\alpha$  entre la normale et le faisceau (figure 4.3).

Un servomoteur induit une variation d'angle  $\Delta\alpha$  autour d'une valeur moyenne  $\alpha_o$ , modulée à la fréquence  $\omega_p$ . Nous pouvons alors remonter à la variation du délai en considérant la différence entre les chemins optiques (c.o.) :

$$c.o. = \frac{e}{\cos \alpha_r} [n - \cos \beta_r] + L \quad (4.35)$$

pour les deux angles extremum.  $L$  est la distance la plus courte entre le point d'entrée du faisceau dans la lame et le plan ( $P$ ). En pratique il est assez difficile de connaître l'angle  $\alpha_0$  et la variation  $\Delta\alpha$ . Nos mesures étant calibrées par rapport au signal d'alignement, leur connaissance pré-

<sup>7</sup>d'autres dispositifs de détection synchrone modulent en amplitude ou en fréquence

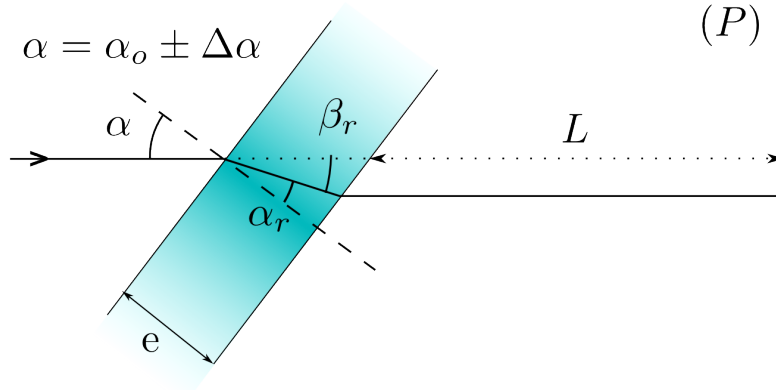


FIG. 4.3: Schéma de principe de la lame de silice ( $e = 6.35$  mm) nous permettant de moduler le délai. Représentation des paramètres nous permettant de calculer le chemin optique d'un faisceau jusqu'au plan (P)

cise n'est pas requise. Nous devons seulement vérifier que la variation d'angle est suffisamment faible pour ne pas modifier le pointé du faisceau sonde. L'amplitude de modulation du délai est alors ajustée sur les courbes expérimentales. L'ordre de grandeur des paramètres utilisés est  $\alpha = 14^\circ \pm 3^\circ$ .

2. *Amplification (sélective)* : Le dispositif "Lock-in" amplifie le signal. Dans le cas général une amplification sélective, i.e. agissant seulement sur le signal à la fréquence de modulation  $f = \omega_p/2\pi$ , peut être faite afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.
3. *Démodulation* : La démodulation consiste à récupérer le signal utile, i.e. sans bruit, contenu dans le signal total :

$$S_{tot}(t) = S_r(\tau) + b(t). \quad (4.36)$$

Pour ce faire le dispositif "Lock-in" multiplie le signal total par un signal référence d'amplitude  $A$  modulé à la fréquence  $n_d\omega_p$  et déphasé de  $\Delta\Phi$  par rapport à la modulation du délai. Lorsque le signal de référence est

en phase avec cette modulation ( $\Delta\Phi = 0$ ), la multiplication donne :

$$\begin{aligned} \frac{2}{A} S_{tot}^{multi}(t) &= \tilde{S}_r^{n_d}(\tau) \\ &+ \tilde{S}_r^{n_d}(\tau) \cos 2n_d\omega_p t + \sum_{n \neq n_d = -\infty}^{\infty} \tilde{S}_r^n(\tau) \cos(n_d + n)\omega_p t \\ &+ 2b(t) \cos n_d\omega_p t. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Nous remarquons que ce signal présente un terme non modulé en fréquence, qui est l'harmonique  $n_d$ -ième du signal RIPS modulé.

4. *Filtrage spectral* : Par un filtre passe bas nous pouvons alors sélectionner cette composante, pour l'isoler du bruit  $b(t)$ . La constante de temps, associée à la fréquence de coupure  $f_c$  du filtre passe-bas utilisé dans nos acquisitions, est typiquement de une seconde. Cette valeur nous permet d'enregistrer les traces expérimentales en un temps raisonnable tout en ayant une bonne sélectivité spectrale du signal continu.

Dans nos acquisitions, nous nous sommes intéressés au terme fondamental, i.e.  $n_d = 1$ . Nous pourrions également utiliser tout autre harmonique d'ordre supérieur, mais l'expression de  $\tilde{S}_r^1$  nous permet une interprétation du signal RIPS simplifiée. En effet celui-ci s'écrit (équation (4.33) page 133) :

$$\tilde{S}_r^1(\tau) = \frac{-2}{\pi} \int_{-m}^m d\tau' I_{RIPS}(\tau - \tau') \frac{\tau'/m}{\sqrt{(m^2 - \tau'^2)}}. \quad (4.38)$$

Nous pouvons alors montrer que, pour une faible amplitude de modulation  $m$  du délai, le signal récolté en sortie du dispositif de "Lock-in" est proportionnel à la dérivée du signal RIPS  $I_{RIPS}(\tau)$  (annexe C.2.2 page 162). Nous notons également que le signal est d'autant plus important que l'amplitude de modulation est importante. En toute rigueur l'intégration se fait par les formes d'intégrales de Lobatto [186]. Nous arrivons alors à l'expression finale du signal



de détection synchrone :

$$I_{synchrone}^{n=1}(\tau) = \frac{-2}{N} \sum_{q=1}^N I_{RIPS} \left( \tau - m \cos \frac{(2q-1)\pi}{2N} \right) \cos \frac{(2q-1)\pi}{2N}. \quad (4.39)$$

En pratique l'amplitude de modulation utilisée est typiquement de 35 fs et le nombre  $N$  nécessaire à la modélisation est  $N = 20$ . La figure 4.4 montre la capacité du dispositif de détection synchrone à extraire du bruit un signal suffisamment important pour être exploitable.

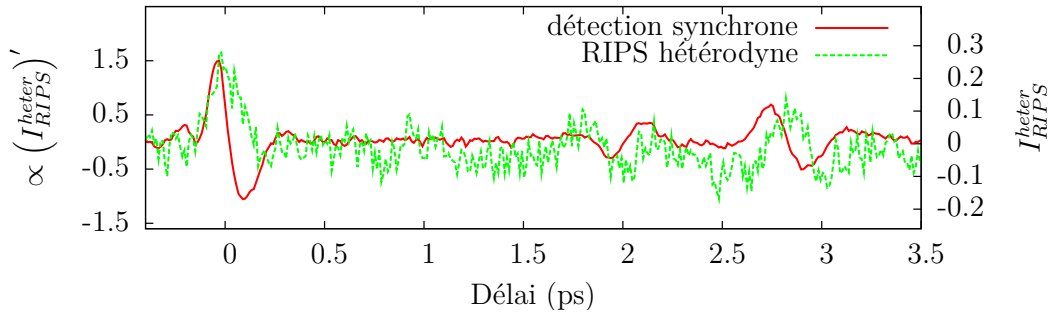


FIG. 4.4: Présentation de la capacité du dispositif de détection synchrone "Lock-in" à extraire du bruit un signal suffisamment important pour être exploitable. Les signaux présentés sont une trace RIPS hétérodyne, dans l'air, avant inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr et ce même signal après passage dans le dispositif "Lock-in".

Les signaux présentés sont une trace RIPS hétérodyne, dans l'air, avant inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr et ce même signal après passage dans le dispositif "Lock-in". Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.5

Nous constatons effectivement que le rapport signal sur bruit est nettement amélioré avec le dispositif "Lock-in". Nous remarquons également que le signal de détection synchrone est bien proportionnel à la dérivée du signal. En effet au délai "0" le signal de détection synchrone commence par augmenter, ce qui correspond à une augmentation de la pente du signal RIPS. Avant d'atteindre son maximum, la pente de ce signal diminue (à partir du maximum de la trace de détection synchrone) avant d'atteindre 0, valeur de la pente au maximum

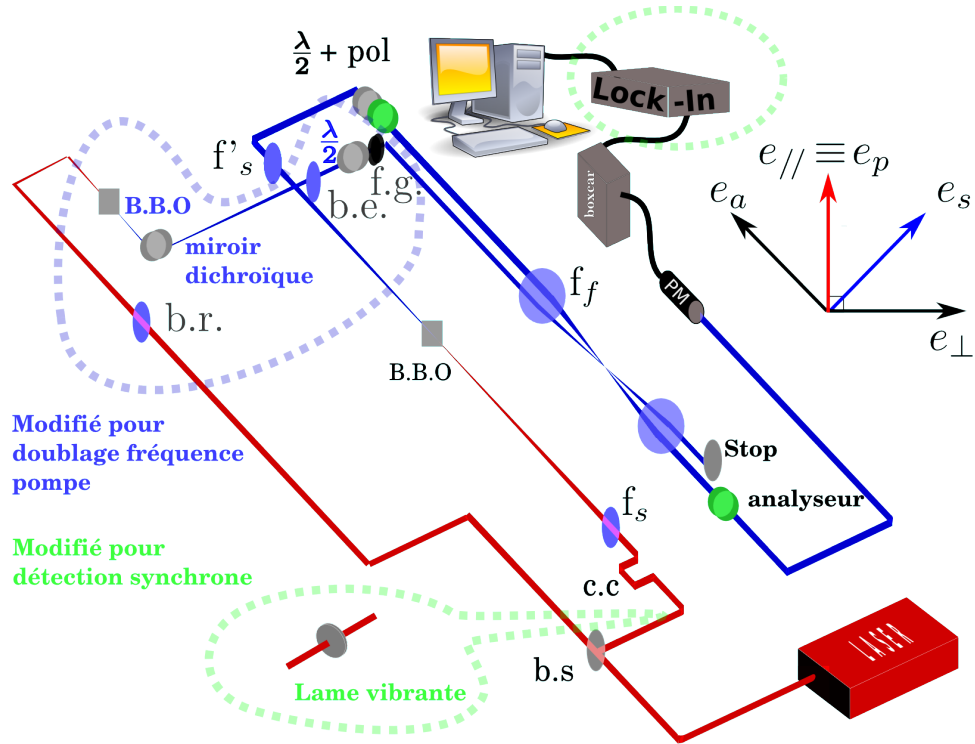


FIG. 4.5: Dispositif expérimental de détection synchrone du type "Lock-in". Les zones délimitées par les pointillés verts désignent les parties modifiées de la configuration RIPS haute pression pour la détection synchrone (ajout de la lame vibrante et du dispositif "Lock-in"), les zones en pointillés bleus désignant la partie modifiée pour le doublage de fréquence de l'impulsion pompe. b.r. :réducteur de faisceau  $\times 5$ , b.e. : agrandisseur de faisceau  $\times 4$  et f.g. filtre gris. La lentille de focalisation  $f_f$  est de 125 mm.

du signal de biréfringence. Après avoir atteint son maximum, le signal de biréfringence diminue, sa pente devient négative le signal "Lock-in" également jusqu'à un minimum. La décroissance de la biréfringence se termine, la pente tend à nouveau vers 0 comme le signal de détection synchrone.

#### 4.4.2.2 Observation de l'inversion dans l'air

La forme du signal de détection synchrone observée à  $\tau = 0$  ps sur la figure 4.4 est alors typique d'un délai "0" non inversé, i.e. la biréfringence Kerr est toujours positive. Une modification de cette forme en augmentant l'éclairement

indique que la contribution des termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr au signal de biréfringence est devenue négative. La figure 4.6 présente l'évolution en éclairissement du signal "Lock-in" hétérodyne enregistré dans l'air à 236 mbar. A l'instar des traces RIPS hétérodynes, une trace "Lock-in" hétérodyne est obtenue par soustraction de deux traces homodynes avec un oscillateur local de même amplitude, mais de signes opposés. Nous avons donc accès au signe de la biréfringence mesurée.

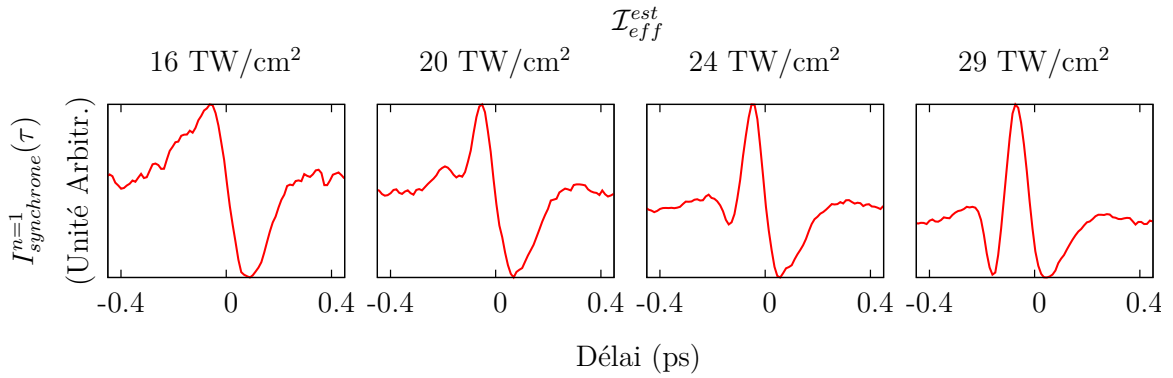


FIG. 4.6: Evolution en éclairissement du signal "Lock-in" hétérodyne enregistré dans l'air à 236 mbar

L'analyse des différentes études en éclairissement réalisées indique que l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr se manifeste également sur les traces expérimentales lorsque la pompe et la sonde sont à 400 nm. Nous constatons que la contribution des HOKE au signal se fait aux alentours de 13  $\mu\text{J}$ . L'éclairissement effectif estimé dans nos conditions expérimentales ( $w = 16.34 \mu\text{m}$ ) vaut alors 17  $\text{TW}/\text{cm}^2$ . Des études réalisées par Loriot et al. dans la configuration RIPS, nous pouvons estimer une relation entre l'éclairissement d'inversion et l'éclairissement effectif :

$$\mathcal{I}^{inv} = 1.23 \mathcal{I}_{eff} \quad (4.40)$$

$$\mathcal{I}^{inv}|_{400 \text{ nm}} = 21 \text{ TW}/\text{cm}^2. \quad (4.41)$$

L'éclairissement d'inversion de 21  $\text{TW}/\text{cm}^2$  alors estimé est plus faible que la pré-

vision de 24 TW/cm<sup>2</sup> faite par extrapolation des  $n_{2m}$  (tableau 4.1 page 127). Pour confirmer cette estimation, nous avons simulé quelques unes des traces expérimentales afin de déterminer si les éclaircissements estimés étaient en accord avec les éclaircissements ajustés.

Pour ce faire nous avons modifié les programmes existants pour tenir compte de la détection synchrone. Le signal RIPS, après être passé dans le dispositif de "Lock-in", est modélisé par l'équation (4.39) page 136. Nous rappelons que seuls les paramètres d'anisotropie de polarisabilité et d'effet Kerr d'ordre supérieur sont sujets à la dispersion dans l'expression du signal d'alignement. Comme dans l'étude de l'alignement moléculaire en milieu gazeux dense, nous devons tenir compte de l'effet de volume sur les traces expérimentales. Dans la section 3.3.1.2 page 91 nous avons vu comment tenir compte de son influence lorsque la contribution à la biréfringence mesurée par la méthode RIPS provient seulement de l'alignement moléculaire ( $\Delta n^a$ ).

Dans sa thèse, V. Loriot a montré que les contributions Kerr d'ordre élevé à la biréfringence mesurée, qui ont une non-linéarité supérieure à celle de l'alignement ( $> 2$ ), doivent être corrigées d'un facteur qui dépend de la non-linéarité. Cette correction a pour origine la distribution transverse gaussienne des impulsions pompes et sondes. En effet, lorsque la non linéarité de la biréfringence créée est supérieure à celle de l'alignement, la part relative de la biréfringence induite par les hauts éclaircissements par rapport aux faibles éclaircissements est différente (dans l'exemple des faisceaux gaussiens, la variation d'indice induite par le terme  $n_8 \mathcal{I}^4$  est spatialement deux fois plus étroite que celle induite par l'alignement). L'éclaircissement effectif est alors différent pour chaque non linéarité. Nous en tenons compte en corrigeant les HOKE par un facteur  $C_{2m}$  :

$$n_{2m}^* = C_{2m} n_{2m}. \quad (4.42)$$

V. Loriot a déterminé ces coefficients par simulations numériques sur la base

d'un programme tenant compte complètement de l'effet de volume (section 3.3.1.2 page 91), ajusté par un modèle effectif. La valeur des  $C_{2m}$  est rappelée dans le tableau 4.5

$n_{2m}$	$n_4$	$n_6$	$n_8$	$n_{10}$
$C_{2m}$	1.04	1.3	1.45	2.66

TAB. 4.5: Facteurs correctifs  $C_{2m}$  à appliquer aux indices Kerr d'ordre élevé lors de toute comparaison avec une trace d'alignement.

Nous présentons sur la figure 4.7 l'ajustement d'une trace réalisée dans l'air, à 236 mbar, pour une énergie par impulsion de 22  $\mu\text{J}$  pour laquelle la contribution Kerr électronique à la biréfringence totale mesurée est négative (nous sommes au-delà de l'éclairement d'inversion). La modélisation du signal a été faite avec les deux jeux de  $n_{2m}$  présentés dans le tableau 4.1 page 127. Seule une de ces modélisations est présentée. En effet, l'éclairement ajusté est différent comme discuté après, mais la trace modélisée est identique. La figure présente dans le même temps les biréfringences théoriques associées à cette modélisation.

L'encart principal présente l'ajustement du signal de détection synchrone par notre modèle. Nous remarquons que cet ajustement souffre de quelques défauts, notamment sur la modélisation de la montée du pic Kerr électronique. Cependant, l'étude réalisée est une étude préliminaire qui a été faite sur une faible gamme d'éclairement, dont le seul objectif était de montrer l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr à 400 nm. Nous n'avons pas testé l'influence de tous les paramètres expérimentaux sur la modélisation. En particulier, l'influence d'un éventuel oscillateur local n'a pas été étudiée. Nous avons donc en première approximation considéré ce dernier comme nul dans nos simulations.

L'encart du haut présente les contributions d'alignement ( $\Delta n^a$ ) et Kerr ( $\Delta n^K$ ) à la biréfringence totale. Le signal de détection synchrone étant proportionnel, en première approximation, à la dérivée de la biréfringence, convolué en champ, nous retrouvons sur le signal "lock-in" les extrema du signal

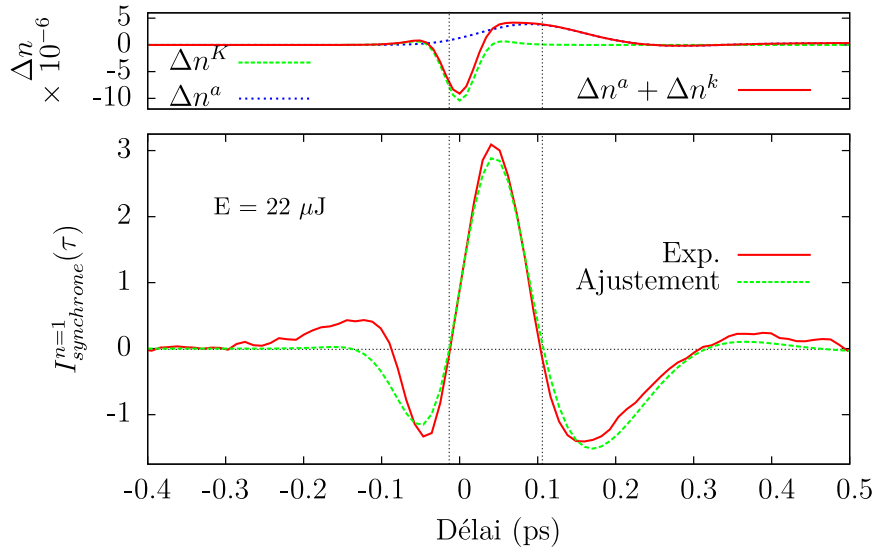


FIG. 4.7: Ajustement d'une trace réalisée dans l'air, à 236 mbar, pour une énergie par impulsion de  $22 \mu\text{J}$  avec un des deux jeux de  $n_{2m}$  et biréfringences théoriques associées.

de biréfringence (sommets des pics Kerr et d'alignement) aux zéros du signal (symbolisés par les traits pointillés noirs). Ils sont légèrement plus écartés sur la trace expérimentale du fait de la convolution du signal de biréfringence.

Sur la figure 4.8, nous présentons la comparaison entre les éclaircissements ajustés sur une série de mesures avec les deux jeux d'indices Kerr d'ordre élevé, et les éclaircissements estimés à partir d'un rayon de ceinture  $w = 16\mu\text{m}$  mesuré expérimentalement.

Premièrement, nous remarquons que les éclaircissements ajustés diffèrent selon le jeu d'HOKE utilisé. Celui basé sur la formule de Miller généralisé, moins dispersive donc plus proche des valeurs à 800 nm, donne des éclaircissements plus importants que ceux ajustés avec le jeu basé sur les travaux de Mizrahi et Shelton. Ce comportement est attendu puisque les traces expérimentales sont faites autour de l'éclaircissement d'inversion expérimental, éclaircissement à partir duquel la contribution des termes Kerr d'ordre élevé à la biréfringence mesurée

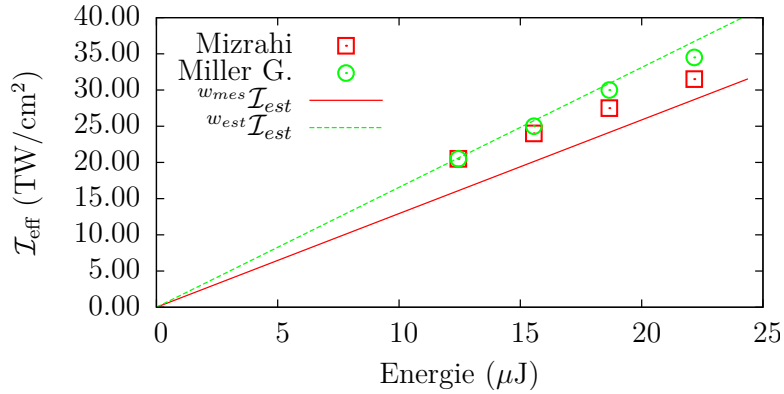


FIG. 4.8: Comparaison entre les éclaircements ajustés avec les deux jeux d'indice Kerr d'ordre élevé présentés dans le tableau 4.1 page 127 et les éclaircements estimés à partir d'un rayon de ceinture  $w = 16\mu\text{J}$  mesuré expérimentalement

devient non négligeable. Nous remarquons d'ailleurs que seule la trace à  $12.4\mu\text{J}$  (éclairage le plus faible enregistré), qui présente la forme typique d'un délai "0" non inversé, est ajusté avec un éclaircissement de  $20.5\text{ TW/cm}^2$  avec les deux jeux d'HOKE. De plus, l'écart entre les éclaircements ajustés avec ces deux jeux s'accroît avec l'augmentation de l'énergie.

Deuxièmement, nous constatons que les éclaircements estimés à partir du rayon de ceinture de  $16\mu\text{m}$  mesuré sont sous-estimés par rapport à ceux ajustés par les deux jeux d'HOKE. L'éclaircissement d'inversion alors obtenu précédemment (équation (4.41)) est probablement sous-évalué. Nous avons alors estimé un rayon de ceinture de  $14\mu\text{m}$  à partir des éclaircements ajustés en considérant que celui-ci devait reproduire l'éclaircissement, commun aux deux jeux d'HOKE, de  $20.5\text{ TW/cm}^2$  pour une énergie par impulsion de  $12.4\mu\text{J}$ . Les éclaircements estimés sont alors supérieurs aux éclaircements ajustés, mais cependant très proches des valeurs obtenues par ajustement avec le jeu déduit de la formule de Miller généralisée. L'éclaircissement d'inversion alors estimé avec ce waist est de  $26\text{ TW/cm}^2$ , ce qui correspond à la valeur obtenue à  $800\text{ nm}$ . Le tableau 4.6 synthétise les différentes valeurs de l'éclaircissement d'inversion estimé à  $400\text{ nm}$ . Nous constatons alors que l'éclaircissement d'inversion varie peu entre  $800$  et

400 nm, les modèles de dispersion utilisés semblent sur-estimer la dispersion des HOKE.

	$w_{mes} = 16\mu\text{m}$	Mizrahi	Miller G.	$w_{est} = 14\mu\text{m}$	800 nm
$\mathcal{I}^{inv}$	21	24	24	26	26

TAB. 4.6: Synthèse des différentes valeurs de l'éclairement d'inversion estimé à 400 nm pour l'air, comparaison avec la valeur à 800 nm.

#### 4.4.2.3 Conclusion

Les résultats exposés montrent deux points importants. Premièrement, l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr lorsque l'éclairement dépasse un seuil est également observée pour la longueur d'onde de 400 nm. Deuxièmement, l'éclairement d'inversion varie peu entre 800 et 400 nm. Cependant, ces résultats quantitatifs doivent être considérés avec précaution. En effet la détermination expérimentale de l'éclairement d'inversion est basée sur une observation empirique des études RIPS donnant une relation entre éclairement effectif et éclairement d'inversion à 800 nm, cette règle n'étant pas testée lorsque nous ajoutons le dispositif "Lock-in" à 400 nm. Une détermination précise expérimentale des indices Kerr d'ordres supérieurs nécessitera une étude du même type que celle menée par V. Lorient, à savoir la détermination précise et fiable de l'éclairement expérimental, une étude en éclairement poussée, la prise en compte de l'effet de volume et la maîtrise de tous les paramètres expérimentaux.



## Conclusion

Nous avons dans cette thèse étudié deux dynamiques induites par un champ laser femtoseconde intense : l'alignement moléculaire en milieu gazeux dense et l'effet Kerr électronique. Ainsi dans la première partie de ce manuscrit, nous avons défini l'alignement moléculaire comme étant le confinement d'un (ou plusieurs) axes de la molécule le long d'un (ou plusieurs) axes fixes. Nous avons centré notre étude sur le cas de molécules linéaires, en particulier la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Nous avons rappelé qu'il existait plusieurs régimes temporels permettant d'induire cet alignement moléculaire et porté notre étude sur le régime quasi-soudain. L'alignement induit perdure alors après passage de l'impulsion pompe qui crée la dynamique. Lorsque l'éclairement est de l'ordre de quelques térawatts par centimètre carré, cette dynamique consiste en la création d'un paquet d'ondes rotationnel cohérent, dont les populations sont données par la distribution de Boltzmann. Pour des éclairements importants (quelques dizaines de térawatts par centimètre carré), cette distribution peut être modifiée conduisant alors à la création d'un alignement permanent. Les composantes du paquet d'ondes rotationnel créé oscillent à des fréquences différentes mais se rephasent périodiquement du fait de la relation de phase qui les lie entre elles. Nous observons alors un alignement périodique.

Cette périodicité de l'alignement transitoire et la création d'un alignement permanent ne sont pas modifiées si les molécules qui constituent le gaz ne se "voient" pas, i.e. nous pouvons considérer chaque molécule comme étant isolée.

Le travail réalisé dans cette thèse a été de considérer le cas où chaque molécule subit l'influence des autres entités présentes dans le gaz (autres molécules ou atomes). Les équations qui décrivent l'influence de l'environnement de la molécule sur sa dynamique rotationnelle sont énoncées dans le cadre de la dynamique des systèmes quantiques ouverts. Notre étude part des travaux de Seideman qui montrent que les collisions élastiques et inélastiques agissent différemment sur les deux types d'alignement, permanent et transitoire, comme des termes dissipatifs. Le système moléculaire retourne alors à l'équilibre thermodynamique et ce, d'autant plus rapidement que la densité de molécules est importante. Si l'influence des collisions inélastiques sur le spectre de rotation est bien modélisée dans le cadre d'études spectroscopiques, l'effet des collisions élastiques est quant à lui moins connu expérimentalement. Une partie de ce travail de thèse a été d'utiliser les résultats théoriques de S.V.Ivanov, qui portent à la fois sur les largeurs de raie attachées aux collisions élastiques et inélastiques, afin de modéliser les traces expérimentales enregistrées. La sensibilité de la dynamique d'alignement moléculaire à ces deux contributions nous a alors permis de réaliser la première détermination expérimentale de la contribution élastique des collisions.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Tout d'abord nous devons confirmer les résultats obtenus avec le système  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  à d'autres systèmes. Soit en changeant de partenaire collisionnel ( $\text{CO}_2\text{-He}$ ,  $\text{CO}_2$  pur, etc.), soit en changeant de molécule radiative  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  etc.. Dans un deuxième temps il peut être intéressant d'utiliser l'alignement moléculaire pour étudier les collisions en présence d'un champ laser. En effet les taux de transfert associés à celles-ci ne sont pas encore étudiés en présence d'un champ électrique. Pour ce faire, nous envisageons d'induire l'alignement par un champ laser nanoseconde seul, ou bien couplé avec un champ femtoseconde. La modélisation des traces expérimentales nous permettra alors de remonter aux taux de relaxation liés aux collisions. Une dernière perspective intéressante serait le recours à des méthodes de contrôle et d'optimisation de l'alignement par mise en forme d'impulsions

pour soit optimiser la valeur de l’alignement moléculaire [87], soit minimiser le temps de décroissance ou bien encore faire de la spectroscopie de cohérence, l’analyse de la forme du champ optimal nous permettant de remonter aux temps de décohérence liés au milieu dissipatif [87, 187, 188].

La deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à l’étude de l’effet Kerr optique induit par une impulsion laser femtoseconde, étude initiée par V. Lorient au cours de sa thèse, l’effet Kerr optique étant une modification de l’indice de réfraction par un champ extérieur. Lorsque le champ laser utilisé a une polarisation rectiligne, la variation d’indice n’est pas la même dans toutes les directions de l’espace. L’effet Kerr est alors responsable d’une biréfringence. Cette biréfringence induite peut alors être mesurée par les techniques mises en place dans la mesure de l’alignement moléculaire, phénomène lui aussi responsable d’une biréfringence lorsqu’il est induit par une impulsion pompe polarisée rectilignement. En effet, pour les gaz  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  la biréfringence orientationnelle (liée à l’alignement moléculaire) et électronique (liée à l’effet Kerr) sont du même ordre de grandeur. Ainsi nous pouvons utiliser le signal d’alignement moléculaire pour calibrer le signal observé et ainsi avoir une mesure précise de la biréfringence induite par l’effet Kerr. Les travaux de V. Lorient ont ainsi utilisé l’alignement moléculaire afin d’étudier la dépendance en éclairissement de l’effet Kerr électronique. Il a alors montré que pour des éclairissements de quelques térawatts par centimètre carré, l’effet Kerr ne peut plus seulement être décrit par la susceptibilité électrique d’ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ), mais doit tenir compte des termes d’ordre supérieur ( $\chi^{(5)}$ ,  $\chi^{(7)}$ ,  $\chi^{(9)}$ , etc.). En particulier, il a observé que ces termes changeaient alternativement de signe, conduisant au-delà d’un certain éclairissement, à une biréfringence liée à l’effet Kerr négative. Ces termes d’ordre supérieur, qui n’avaient alors jamais été mesurés (à l’exception du  $\chi^{(5)}$  dans quelques solides et liquides), se révèlent d’une importance suffisamment grande pour remettre en cause l’interprétation de certains phénomènes, en particulier dans le domaine de la filamentation où ces termes

impliquent un changement de paradigme.

L'étude originelle de V. Lorient étant faite à une longueur d'onde de 800 nm, nous avons vérifié à une longueur d'onde de 400 nm que l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr existe toujours lorsque l'éclairement augmente. Cette observation expérimentale n'était pas facile avec la configuration RIPS de mesure de la biréfringence, en particulier dû au fait que le signal de la sonde était noyé dans la diffusion de la pompe, beaucoup plus importante à la longueur d'onde de 400 nm. Nous avons donc adapté sur la configuration expérimentale un dispositif de détection synchrone. Ce dispositif, avec modulation du délai pompe/sonde, nous a permis d'extraire un signal exploitable de biréfringence. Nous avons alors effectivement pu observer dans l'air, à la longueur d'onde de 400 nm, l'inversion du signe de la biréfringence liée à l'effet Kerr lorsque l'éclairement augmente. Nous avons alors montré que l'éclairement à partir duquel le signe devient négatif (éclairement d'inversion), est proche de celui à la longueur d'onde de 800 nm. Nous avons également accompagné cette étude expérimentale de simulations. Nous avons donc utilisé différents modèles de dispersion afin d'extrapoler les valeurs des indices Kerr d'ordre élevé. Ces simulations ont alors montré, après ajustement sur les courbes expérimentales, que les modèles d'extrapolation des indices Kerr utilisés surestiment la dispersion de ces termes.

Cette étude présente de nombreuses perspectives. Tout d'abord, une meilleure modélisation du signal de détection synchrone doit être faite, nous permettant de réitérer l'étude complète en éclairement de V. Lorient afin de déterminer expérimentalement la valeur des indices Kerr d'ordre élevé à la longueur d'onde de 400 nm. Cette étude pourrait alors être accompagnée d'un travail théorique visant à mieux modéliser la relation de dispersion de ces termes. Un deuxième aspect important est la confirmation, par d'autres méthodes de mesures, de l'inversion du signe de l'indice de réfraction lié à l'effet Kerr. En particulier nous avons déjà montré par des méthodes de mesure de la variation d'indice (méthode de défocalisation croisée et imagerie non-linéaire 4-f) l'inversion du

signe de l'indice Kerr à la longueur d'onde de 800 nm. Ces études doivent être poursuivies. Nous devons également mettre en place des expériences visant à étudier l'origine microscopique de cette inversion du signe de l'indice Kerr. Nous avons notamment commencé l'étude en éclairage du spectre de la fluorescence, qui pourrait alors nous donner des informations sur la dynamique de la population des niveaux électroniques des molécules étudiées.

# Troisième partie

## Annexes

## ANNEXE A

# Appendices du chapitre 1

### A.1 Éléments hors diagonaux de la matrice densité

En réécrivant les  $C_{J,M}^k(t)$  de l'équation (1.17) page 21 sous la forme :

$$C_{J,M}^k(t) = |C_{J,M}^k(t)| e^{i\theta_J(t)} \quad (\text{A.1})$$

avec  $\theta_J$  la phase de l'état  $|J, M\rangle$ , et en introduisant la relation (A.1) dans l'équation (1.17), les éléments hors diagonaux de la matrice densité deviennent :

$$\rho_{J,M,J',M'}(t) = |\rho_{J,M,J',M'}(t)| e^{i\Xi_{J,J'}(t)} \quad (\text{A.2})$$

avec :

$$\Xi_{J,J'}(t) = \theta_J(t) - \theta_{J'}(t) \quad (\text{A.3})$$

$$|\rho_{J,M,J',M'}(t)| = \sum_k p_k |C_{J,M}^k(t)| |C_{J,M}^{k*}(t)|. \quad (\text{A.4})$$

Nous aboutissons donc aux relations :

$$|\rho_{J,M,J',M'}(t)| = |\rho_{J',M',J,M}(t)| \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_{J,M,J',M'}(t) = \rho_{J',M',J,M}(t) e^{2i\Xi_{J,J'}(t)}. \quad (\text{A.6})$$

Nous pouvons alors simplifier l'expression de  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t)$  (page 23) :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = \sum_{J,M} \rho_{J,M,J+2,M}(t) \beta_{J,M} + \sum_{J,M} \rho_{J,M,J-2,M}(t) \gamma_{J,M}. \quad (\text{A.7})$$

En faisant le changement  $J \rightarrow J+2$  sur le second terme, nous aboutissons à l'expression :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = \sum_{J,M} \rho_{J,M,J+2,M}(t) \beta_{J,M} + \sum_{J,M} \rho_{J+2,M,J,M}(t) \beta_{J,M}. \quad (\text{A.8})$$

En utilisant les relations (A.2), (A.5) et (1.37) page 27, nous avons :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = \sum_{J,M} |\rho_{J,M,J+2,M}^f| \beta_{J,M} e^{i(\omega_J t + \Xi_{J,J+2}^o)} + \sum_{J,M} |\rho_{J,M,J+2,M}^f| \beta_{J,M} e^{-i(\omega_J t + \Xi_{J,J+2}^o)} \quad (\text{A.9})$$

avec  $\Xi_{J,J+2}^o$  la différence de phase à l'instant  $t = 0^+$  ( $\Xi_{J,J'}(t) = \omega_J t + \Xi_{J,J'}^o$ ). Nous pouvons simplifier cette expression pour aboutir à l'équation finale :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_c(t) = 2 \sum_{J,M} |\rho_{J,M,J+2,M}^f| \beta_{J,M} \cos(\omega_J t + \Xi_{J,J+2}^o). \quad (\text{A.10})$$

## A.2 Propagation temporelle

L'état d'un système à un instant  $t$  est relié à l'état du système à un instant  $t_o < t$  par l'intermédiaire d'un opérateur d'évolution  $U(t, t_o)$  :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_o) |\psi(t_o)\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$i\hbar \frac{dU(t, t_o)}{dt} = \mathcal{H}U(t, t_o). \quad (\text{A.12})$$

En tenant compte de la propriété  $U(t_o, t_o) = \mathbb{1}$ , nous pouvons intégrer l'équation (A.12) :

$$U(t, t_o) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_o}^t \underbrace{\mathcal{H}(t') U(t', t_o)}_{F(t')} dt'. \quad (\text{A.13})$$



Dans le cas général où le hamiltonien est dépendant du temps, nous ne connaissons pas de solution à cette équation. En effet, elle nécessite de calculer la primitive de l'opérateur  $F(t')$ . Pour obtenir une solution exacte, il faut que  $\mathcal{H}(t')$  commute avec  $\frac{d\mathcal{H}(t')}{dt'}$ . Dans ce cas nous pouvons écrire que :

$$\frac{de^{\mathcal{H}(t')}}{dt'} = \mathcal{H}(t')e^{\mathcal{H}(t')} \quad (\text{A.14})$$

$$\Rightarrow U(t, t_o) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t-t_o)}. \quad (\text{A.15})$$

### A.2.1 Interaction Laser/Matière : Approximation soudaine

Pour décrire l'interaction entre une impulsion lumineuse et une molécule, nous utilisons l'hamiltonien d'interaction dépendant du temps (section 1.2.2 page 18) :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}^2(r, \theta, z)\Lambda^2(t)\Delta\alpha \left( \cos^2\theta - \frac{1}{3} \right). \quad (\text{A.16})$$

Dans le cadre de l'approximation soudaine, l'enveloppe temporelle  $\Lambda(t)^2$  de l'impulsion est assimilée à un Dirac  $\delta(t)$  centré en  $t = 0$  et d'aire<sup>1</sup>  $\mathcal{A}_o$  :

$$\mathcal{A}_o = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2\Lambda(t)^2 dt. \quad (\text{A.17})$$

L'hamiltonien d'interaction dans l'approximation soudaine est alors donné par :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\mathcal{A}_o\Delta\alpha \left( \cos^2\theta - \frac{1}{3} \right). \quad (\text{A.18})$$

Le propagateur  $U(0^+, 0^-)$ , qui relie l'état du système après passage de l'impulsion à l'état initial ( $t = 0^-$ ) est donnée par :

$$U(0^+, 0^-) = e^{\frac{i}{4\hbar}\mathcal{A}_o\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3})}. \quad (\text{A.19})$$

---

<sup>1</sup>Pour simplifier le problème, nous considérons un profil spatial du champ d'amplitude  $\mathcal{E}$  constante

Durant l'interaction du système avec le champ laser, la molécule est alors considérée comme immobile. Immédiatement après l'impulsion, la matrice densité est donnée par :

$$\rho^f = e^{\frac{i}{4\hbar}\mathcal{A}_o\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3})} \rho^o e^{-\frac{i}{4\hbar}\mathcal{A}_o\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3})} a. \quad (\text{A.20})$$

Le système évolue ensuite librement par application de l'opérateur d'évolution  $U(t, 0^+)$  qui s'écrit :

$$U(t, 0^+) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\text{rot}}}. \quad (\text{A.21})$$

## A.2.2 Opérateur "Split step"

Afin de modéliser l'alignement en régime intermédiaire, nous faisons propager l'équation de Von Neumann par une méthode "split-step". L'intervalle temporel  $[t_o, t]$  est décomposé en un ensemble de  $n + 1$  points équidistants  $t_j = j \Delta t | j = 0 : 1 : n$  ( $t_n \equiv t$ ), avec  $\Delta t$  petit devant le temps d'évolution du système. Le propagateur  $U(t, t_o)$  est alors donné par :

$$U(t, t_o) = \prod_{j=0}^{n-1}{}^* U(t_j + \Delta t, t_j) \quad (\text{A.22})$$

où  $\prod^*$  représente un produit ordonné<sup>2</sup>. Nous devons donc déterminer le terme  $U(t_j + \Delta t, t_j)$ . Pour ce faire nous évaluons l'intégrale qui apparaît dans l'équation (A.13) :

$$\int_{t_j}^{t_j + \Delta t} F(t') dt' = I(t_j + \Delta t) - I(t_j) \quad (\text{A.23})$$

$$I(t_j) = \int_{t_o}^{t_j} F(t') dt'. \quad (\text{A.24})$$

Nous écrivons les primitives  $I(t_j + \Delta t)$  et  $I(t_j)$  sous forme d'un développement de Taylor à l'ordre 2 autour du point  $t'_j = t_j + \frac{\Delta t}{2}$  (milieu de l'intervalle  $[t_j, t_j +$

<sup>2</sup>Les propagateurs  $U(t_j + \Delta t, t_j)$  s'écrivent de droite à gauche par ordre croissant de  $j$ .

$\Delta t$ ) :

$$I(t_j + \Delta t) = I(t'_j) + \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{dI}{dt} \right|_{t'_j} + \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 I}{dt^2} \right|_{t'_j} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (\text{A.25})$$

$$I(t_j) = I(t'_j) - \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{dI}{dt} \right|_{t'_j} + \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 I}{dt^2} \right|_{t'_j} + \mathcal{O}((\Delta t)^3). \quad (\text{A.26})$$

L'équation (A.23) s'écrit alors :

$$\int_{t_j}^{t_j + \Delta t} F(t') dt' = \Delta t F(t_j + \frac{\Delta t}{2}) + \mathcal{O}((\Delta t)^3). \quad (\text{A.27})$$

L'équation (A.13), appliquée au propagateur  $U(t_j + \Delta t, t_j)$  s'écrit alors :

$$U(t_j + \Delta t, t_j) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2}) U(t_j + \frac{\Delta t}{2}, t_j) + \mathcal{O}((\Delta t)^3). \quad (\text{A.28})$$

En faisant un développement à l'ordre 1 autour de  $t_j$  de  $U(t_j + \frac{\Delta t}{2}, t_j)$  et en utilisant l'équation (A.12), nous pouvons écrire :

$$U(t_j + \frac{\Delta t}{2}, t_j) = \mathbb{1} - i \frac{\Delta t}{2\hbar} \mathcal{H}(t_j) + \mathcal{O}((\Delta t)^2). \quad (\text{A.29})$$

En reportant ce résultat dans l'équation (A.28), et en faisant le développement de Taylor à l'ordre 0 autour de  $t_j + \frac{\Delta t}{2}$ , nous aboutissons à l'équation :

$$U(t_j + \Delta t, t_j) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2} \left[ \frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2}) \right]^2. \quad (\text{A.30})$$

Expression qui est le développement de Taylor à l'ordre 2 de  $e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2})}$ .

Nous avons donc :

$$U(t_j + \frac{\Delta t}{2}, t_j) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2})}. \quad (\text{A.31})$$

Le propagateur  $U(t, t_o)$  s'écrit donc :

$$U(t, t_o) = \prod_{j=0}^{n-1} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t \mathcal{H}(t_j + \frac{\Delta t}{2})}. \quad (\text{A.32})$$

## B.1 Taux de collisions

Le taux de collision  $\beta$  (également appelé coefficient de friction dynamique) est donné par la relation [134] :

$$\beta = \frac{N_A k_B T}{M D_m^{12}} \quad (\text{B.1})$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6.02214179 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $M$  la masse molaire de la molécule ( $44 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$  pour  $\text{CO}_2$ ),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.3806504 \text{ kg.m}^2.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-2}$ ),  $T$  la température (en K) et  $D_m^{12}$  le coefficient de diffusion massique (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Pour un mélange binaire de deux molécules, dont l'une seulement peut être polaire, ce coefficient est donné par [189] :

$$D_m^{12} = 0.002628 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / (2M_1 M_2)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)} \quad (\text{B.2})$$

avec  $P$  la pression en atmosphère,  $M_1$  et  $M_2$  les masses molaires des molécules 1 et 2,  $\sigma_{12}$  la section efficace en Å et la température réduite  $T^* = k_B T / \epsilon_{12}$ . Le coefficient  $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$  prend en compte le potentiel d'interaction entre les molécules 1 et 2. Les valeurs de ce coefficient sont tabulées dans [189]. Pour

CO<sub>2</sub> à  $T = 298K$  et  $P = 1atm$  nous trouvons :

$$D_m^{12} = 0.0863 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}. \quad (\text{B.3})$$

Que nous pouvons comparer à une valeur expérimentale déterminée dans [190] et qui donne  $D_m^{12} = 0.0907 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Nous pouvons également déterminer la distance  $\ell$  que parcourt la molécule entre deux collisions :

$$\ell = \langle v \rangle \tau \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{N_A 8k_B T}{M\pi}} \\ &= 378 \text{ m}.\text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

avec  $\langle v \rangle$  la vitesse statistique et  $\tau = 1/\beta$  le temps entre deux collisions. En reportant les deux valeurs du coefficient de friction dynamique dans les équations précédentes nous trouvons pour CO<sub>2</sub> à 1 atm

$D_m^{12}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\beta$ (ns <sup>-1</sup> )	$\tau$ (ps)	$\ell$ (nm)
0.0863	6.52	153	58
0.0907	6.2	161	61

TAB. B.1: Coefficients de friction dynamique  $D_m^{12}$ , taux de collision  $\beta$ , temps entre deux collisions  $\tau$  et distance parcourue  $\ell$  par une molécule entre deux collisions dans CO<sub>2</sub> à  $T = 298K$  et  $P = 1atm$

Le temps entre deux collisions est grand devant la durée d'une collision. Nous pouvons donc faire l'approximation des collisions binaires et l'approximation d'impact. De plus nous vérifions que les molécules alignées restent confinées dans le volume d'interaction ( $> 50\mu m$ ).

## B.2 Densité de molécules

La densité de molécule exprimée en amagat est le rapport entre la densité du gaz ( $1/V$  en mol.cm<sup>-3</sup>) et la densité ( $1/V_0$ ) d'un gaz parfait dans les conditions

normales de température et de pression ( $T = 273.15 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ atm} \Rightarrow V_0 = 22413.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$\rho = \frac{V_0}{V}. \quad (\text{B.6})$$

Le volume  $V$  occupé par une mole de molécule est obtenu par l'équation du Viriel au troisième ordre, qui est une correction de la loi des gaz parfaits [126] :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_v(T)}{V} + \frac{C_v(T)}{V^2}. \quad (\text{B.7})$$

Nous exprimons cette équation en fonction de la densité en amagat (équation (B.6)) :

$$P = \frac{RT}{V_0} \left( \rho + \frac{B_v(T)}{V_0} \rho^2 + \frac{C_v(T)}{V_0^2} \rho^3 \right). \quad (\text{B.8})$$

Pour un mélange constitué de deux espèces (de concentration respective  $c_1$  et  $c_2$ ), les coefficients du Viriel du second (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et du troisième ordre (en  $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ) sont donnés par [126] :

$$B_v(T) = B_{11}(T)c_1^2 + 2B_{12}(T)c_1c_2 + B_{22}(T)c_2^2 \quad (\text{B.9})$$

$$C_v(T) = C_{111}(T)c_1^3 + 3C_{112}(T)c_1^2c_2 + 3C_{122}(T)c_1c_2^2 + C_{222}(T)c_2^3. \quad (\text{B.10})$$

Nous disposons seulement du coefficient  $C_{111}$  pour  $\text{CO}_2$  pur. Il prend la valeur  $C_{111} = 4350 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ . Les coefficients  $B_{ij}$  utilisés sont récapitulés dans le tableau B.2

$B_{ij}$	$\text{CO}_2$	Ar	He
$\text{CO}_2$	-125.2	-47.7	21.6
Ar	•	-16.07	-
He	•	-	11.8

TAB. B.2: Coefficients du Viriel [126] du second ordre  $B_{ij}$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une température de 295 K. • signifie que  $B_{ij} = B_{ji}$  et - signifie données non rapportées

## C.1 Implication sur la filamentation

La contribution des effets d'ordre supérieur à l'effet Kerr se révèle d'une importance capitale dans l'interprétation du phénomène de filamentation, processus d'auto-guidage d'un faisceau laser intense ( $\mathcal{I} > \text{TW}/\text{cm}^2$ ). Si les mécanismes de base mis en oeuvre dans ce phénomène sont nombreux [120], il est communément admis que l'auto-focalisation liée à l'effet Kerr (développé seulement au premier ordre en éclairissement) et la défocalisation liée à la création d'un plasma sont les deux contributions qui permettent d'expliquer simplement cet effet de propagation.

- ▷ ***L'auto-focalisation*** est liée à la lentille Kerr induite par le profil transverse non uniforme du faisceau (section 3.3.3.1 page 103). Ainsi un faisceau initialement non focalisé va induire une lentille convergente dans le milieu qu'il traverse. Le faisceau va subir cet effet (instantané) et se focaliser. Cette focalisation induit une augmentation de l'éclairissement qui induit à son tour une augmentation de la lentille auto-induite (équation (3.30) page 105). En l'absence d'un mécanisme contraire (défocalisation), la dynamique tend vers une singularité.
- ▷ ***La défocalisation plasma*** est liée à la variation de l'indice de réfraction  $\Delta n_{pl}$  due à la présence d'un plasma [120] (densité  $n_e$  d'électrons

libres) :

$$\Delta n_{pl}(r) = -\frac{1}{2} \frac{n_e(r)}{n_{cr}} ; < 0 \quad (\text{C.1})$$

$$n_e(r) = \mathcal{P}_{ion}(r)n \quad (\text{C.2})$$

$$\mathcal{P}_{ion} \propto \mathcal{I}^\kappa(r) \quad (\text{C.3})$$

avec  $n_{cr} \simeq 1.710^{-21} \text{ cm}^{-3}$  (à 800 nm) la densité critique d'électrons,  $n$  la densité de molécules avant interaction et  $\mathcal{P}_{ion}$  la probabilité d'ionisation. L'expression de ce dernier terme dépend du régime d'ionisation (MPI, tunnel, etc.), fonction de l'éclairement [118]. Cependant, quel que soit le régime d'éclairement, la probabilité d'ionisation peut être écrite comme une fonction en puissance  $\kappa$  de l'éclairement (éq. (C.3)). La valeur de  $\kappa$  dépend alors du régime d'ionisation. Ainsi la variation d'indice est plus importante au centre du faisceau qu'en périphérie. Le signe de cette variation d'indice étant négative, la lentille associée est divergente.

Ainsi un faisceau laser non collimaté va d'abord s'auto-focaliser, produisant de plus en plus d'électrons libres. Quand la densité d'électrons  $n_e$  est suffisamment importante pour induire une variation d'indice au moins égale à celle associée à l'effet Kerr, le faisceau va se défocaliser. Le faisceau produit de moins en moins d'électrons libres, ceux produit se recombinent (temps de relaxation inférieur à la nanoseconde), l'auto-focalisation redevient prédominante. La succession de ces cycles (l'ordre de grandeur de la période est comprise entre 10 et 100 cm) conduit à un faisceau qui est confiné radialement. Nous parlons de filament [120]. La figure C.1 schématise cette dynamique.

Cette explication de la filamentation implique donc que l'effet responsable de la défocalisation est la défocalisation plasma. Les travaux de Loriot et al. [101, 102] montre cependant que cette défocalisation peut avoir une autre origine. La figure 4.2 page 120 montre que la prise en compte des termes Kerr d'ordre supérieur peut également expliquer cette défocalisation. Au-delà de



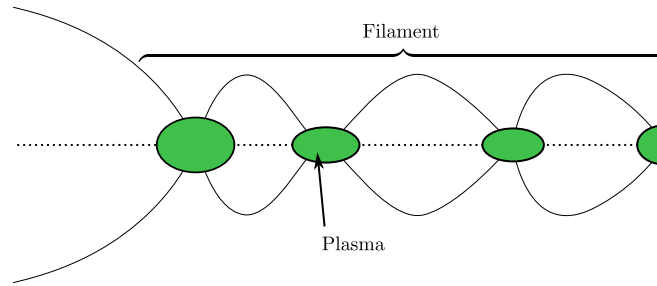


FIG. C.1: Représentation schématique du mécanisme de filamentation

l'éclairement d'inversion, la variation d'indice liée à l'effet Kerr s'annule et devient négative. Le faisceau se défocalise. Dans ce cas, c'est l'effet Kerr lui-même qui induit l'auto-focalisation et l'auto-défocalisation.

Nous avons donc montré qu'il existe deux mécanismes à l'origine de la défocalisation : induite par le plasma créé ou induite par les termes d'ordre supérieur de l'effet Kerr, ces deux effets agissant en parallèles. Des simulations ont été faites par l'équipe de J.P. Wolf [103] afin de montrer l'importance relative de ces deux mécanismes. Il apparaît que selon la durée temporelle des impulsions cette importance relative est différente.

- ▷ *Régime long* : lorsque les impulsions laser utilisées sont nanosecondes [120] (ou plus longues), la densité d'électrons libres accumulés est tellement importante que le faisceau laser est défocalisé avant d'avoir atteint les éclairements ("intensity clamping"<sup>1</sup>) qui induisent une contribution négative de l'effet Kerr assez significative pour concurrencer la défocalisation plasma. La contribution principale à la défocalisation est la défocalisation plasma.
- ▷ *Régime ultra-court* : lorsque les impulsions laser utilisées sont femtosecondes, la densité d'électrons libres accumulés est beaucoup plus faible. Les éclairements alors accessibles sont plus importants et les termes d'ordre supérieur à l'effet Kerr vont jouer un rôle dominant<sup>2</sup>. Pour des

<sup>1</sup>Dans les processus mettant en oeuvre des impulsions laser longues et intenses, la défocalisation liée au plasma constitue une limite de focalisation.

<sup>2</sup>Dans ce cas la limite de focalisation n'est plus liée à la densité de plasma, mais aux

impulsions de 30 fs à 800 nm [103] la contribution plasma peut même être négligée. La contribution principale à la défocalisation est alors due aux termes Kerr d'ordre supérieur. Pour les régimes temporels intermédiaires, les deux contributions Kerr et plasma à la défocalisation doivent être prise en compte.

## C.2 Décomposition harmonique d'un signal modulé et interprétation du signal de détection synchrone associé

### C.2.1 Obtention du signal

Soit  $I(\tau)$  l'expression du signal RIPS. Sa transformée de Fourier (noté  $\mathcal{F}$ ) est donnée par :

$$\mathfrak{I}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau) e^{-i\tau\Omega} d\tau. \quad (\text{C.4})$$

La transformée de Fourier du signal RIPS modulé  $S_r(\tau) = I(\tau + m \cos \omega_p t)$  (équation (4.32) page 133) est donnée par :

$$\mathfrak{S}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau + m \cos \omega_p t) e^{-i\tau\Omega} d\tau \quad (\text{C.5})$$

$$= \mathfrak{I}(\Omega) e^{im\Omega \cos \omega_p t}. \quad (\text{C.6})$$

Nous pouvons développer cette dernière expression en série de Fourier par les formules de Jacobi-Anger :

$$\mathfrak{S}(\Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} i^n \iota_n \cos n\omega_p t \mathfrak{I}(\Omega) J_n(m\Omega) \quad (\text{C.7})$$

avec  $\iota_0 = 1, \iota_n = 2$  quand  $n = 1, 2, \dots$  et  $J_n(m\Omega)$  la fonction de Bessel d'ordre

---

$n$ . En utilisant la propriété des produits de convolution ainsi que la définition de la transformée de Fourier inverse des fonctions de Bessel :

$$f \otimes g = \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ f \} \cdot \mathcal{F} \{ g \} \} \quad (\text{C.8})$$

$$\mathcal{F}^{-1} \{ J_n(\Omega) \} = \frac{(-i)^n T_n(\tau) \text{rect}(\tau/2)}{\pi \sqrt{1 - \tau^2}} \quad (\text{C.9})$$

avec  $T_n(\tau)$  le polynôme de Tchebichev d'ordre  $n$ . Nous obtenons l'expression générale qui permet de décomposer en une somme d'harmoniques à la fréquence  $n\omega_p$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) un signal dont l'une des variables est modulée avec une amplitude  $m$  à la fréquence  $\omega_p$  :

$$S_r(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{S}_r^n(\tau) \cos n\omega_p t \quad (\text{C.10})$$

$$\tilde{S}_r^n(\tau) = \frac{(-1)^n}{\pi} \int_{-m}^m d\tau' I(\tau - \tau') \frac{T_n(\tau'/m)}{\sqrt{(m^2 - \tau'^2)}}. \quad (\text{C.11})$$

## C.2.2 Relation avec la dérivée du signal original

L'harmonique fondamentale, i.e.  $n = 1$ , de l'expression (C.10) est donnée par :

$$\tilde{S}_r^1(\tau) = \frac{-2}{\pi} \int_{-m}^m d\tau' I(\tau - \tau') \frac{\tau'/m}{\sqrt{(m^2 - \tau'^2)}}. \quad (\text{C.12})$$

Son expression peut se simplifier en considérant une faible amplitude  $m$  de modulation. Dans ce cas nous pouvons utiliser la définition de la dérivée d'une fonction :

$$\frac{dI(\tau)}{d\tau} = \frac{I(\tau) - I(\tau - \tau')}{\tau'}. \quad (\text{C.13})$$

L'expression intégrale (C.12) s'écrit alors :

$$\tilde{S}_r^1(\tau) = \frac{-2}{\pi} \int_{-m}^m d\tau' \left[ I(\tau) - \tau' \frac{dI(\tau)}{d\tau} \right] \frac{\tau'/m}{\sqrt{(m^2 - \tau'^2)}}. \quad (\text{C.14})$$

Nous montrons facilement que la première intégrale (qui met en jeu  $I(\tau)$ ) ap-

porte une contribution nulle au signal total, tandis que l'intégrale qui s'exprime en fonction de la dérivée  $\frac{dI(\tau)}{d\tau}$  est elle non nulle. Ainsi le signal de détection synchrone dans l'approximation d'une faible amplitude  $m$  de modulation est proportionnel à la dérivée du signal original  $I(\tau)$  par le coefficient  $m$  :

$$\tilde{S}_r^{-1}(\tau) = m \frac{dI(\tau)}{d\tau}. \quad (\text{C.15})$$

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. W. BRUMER et M. SHAPIRO, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*. Wiley-Interscience, 2003.
- [2] S. GUERIN et H. R. JAUSLIN, « Control of quantum dynamics by laser pulses : Adiabatic floquet theory », *Advances In Chemical Physics, Vol 125*, vol. 125, p. 147–267, 2003.
- [3] S. RICE et M. ZHAO, *Optical Control of Molecular Dynamics*. Wiley, 2000.
- [4] T. SEIDEMAN et E. HAMILTON, « Nonadiabatic alignment by intense pulses. concepts, theory, and directions », *Advances In Atomic Molecular And Optical Physics, Vol 52*, vol. 52, p. 289–329, 2005.
- [5] H. STAPELFELDT et T. SEIDEMAN, « Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, p. 543–557, Apr 2003.
- [6] H. J. LOESH et A. REMSCHIED, « Brute force in molecular reaction dynamics - a novel technique for measuring steric effects », *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, p. 4779–4790, oct. 1990.
- [7] M. H. M. JANSSEN, D. H. PARKER et S. STOLTE, « Steric effects on electronically excited product channels in reactions between  $\text{Ca}(^1D_2)$  and  $\text{CH}_3\text{X}(\text{JKM})$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 16066–16071, oct. 1996.

- [8] L. VATTUONE, A. GERBI, M. ROCCA, U. VALBUSA, F. PIRANI, F. VECCHIOCATTIVI et D. CAPPELLETTI, « Stereodynamic effects in the adsorption of ethylene onto a metal surface », *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 43, no. 39, p. 5200–5203, 2004.
- [9] A. GERBI, L. SAVIO, L. VATTUONE, F. PIRANI, D. CAPPELLETTI et M. ROCCA, « Role of rotational alignment in dissociative chemisorption and oxidation : O<sub>2</sub> on bare and CO-precovered Pd(100) », *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 45, no. 40, p. 6655–6658, 2006.
- [10] D. PAVICIC, K. F. LEE, D. M. RAYNER, P. B. CORKUM et D. M. VILLENEUVE, « Direct measurement of the angular dependence of ionization for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in intense laser fields », *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 243001, juin 2007.
- [11] Z. X. ZHAO, X. M. TONG et C. D. LIN, « Alignment-dependent ionization probability of molecules in a double-pulse laser field », *Physical Review A*, vol. 67, p. 043404, avril 2003.
- [12] K. J. CASTLE, J. ABBOTT, X. H. PENG et W. KONG, « Direction of the transition dipole moment of nitrobenzene determined from oriented molecules in a uniform electric field », *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 1415–1419, juil. 2000.
- [13] J. J. LARSEN, I. WENDT-LARSEN et H. STAPELFELDT, « Controlling the branching ratio of photodissociation using aligned molecules », *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 1123–1126, août 1999.
- [14] M. D. POULSEN, E. SKOVSEN et H. STAPELFELDT, « Photodissociation of laser aligned iodobenzene : Towards selective photoexcitation », *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, p. 2097–2102, août 2002.
- [15] X. X. ZHOU, X. M. TONG, Z. X. ZHAO et C. D. LIN, « Role of molecular orbital symmetry on the alignment dependence of high-order harmonic generation with molecules », *Physical Review A*, vol. 71, p. 061801, juin 2005.

- [16] T. KANAI, S. MINEMOTO et H. SAKAI, « Ellipticity dependence of high-order harmonic generation from aligned molecules », *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 053002, fév. 2007.
- [17] X. X. ZHOU, X. M. TONG, Z. X. ZHAO et C. D. LIN, « Alignment dependence of high-order harmonic generation from N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules in intense laser fields », *Physical Review A*, vol. 72, p. 033412, sept. 2005.
- [18] K. MIYAZAKI, M. KAKU, G. MIYAJI, A. ABDURROUF et F. H. M. FAISAL, « Field-free alignment of molecules observed with high-order harmonic generation », *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 243903, déc. 2005.
- [19] D. G. LAPPAS et J. P. MARANGOS, « Orientation dependence of high-order harmonic generation in hydrogen molecular ions », *Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*, vol. 33, p. 4679–4689, nov. 2000.
- [20] N. HAY, R. VELOTTA, M. LEIN, R. de NALDA, E. HEESEL, M. CASTILLEJO et J. P. MARANGOS, « High-order harmonic generation in laser-aligned molecules », *Physical Review A*, vol. 65, p. 053805, mai 2002.
- [21] R. de NALDA, E. HEESEL, M. LEIN, N. HAY, R. VELOTTA, E. SPRINGATE, M. CASTILLEJO et J. P. MARANGOS, « Role of orbital symmetry in high-order harmonic generation from aligned molecules », *Physical Review A*, vol. 69, p. 031804, mars 2004.
- [22] J. ITATANI, J. LEVESQUE, D. ZEIDLER, H. NIIKURA, H. PEPIN, J. C. KIEFFER, P. B. CORKUM et D. M. VILLENEUVE, « Tomographic imaging of molecular orbitals », *Nature*, vol. 432, p. 867–871, déc. 2004.
- [23] J. ITATANI, D. ZEIDLER, J. LEVESQUE, M. SPANNER, D. M. VILLENEUVE et P. B. CORKUM, « Controlling high harmonic generation with molecular wave packets », *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 123902, avril 2005.

- [24] T. KANAI, S. MINEMOTO et H. SAKAI, « Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules », *Nature*, vol. 435, p. 470–474, mai 2005.
- [25] W. BOUTU, S. HAESSLER, H. MERDJI, P. BREGER, G. WATERS, M. STANKIEWICZ, L. J. FRASINSKI, R. TAIEB, J. CAILLAT, A. MAQUET, P. MONCHICOURT, B. CARRE et P. SALIERES, « Coherent control of attosecond emission from aligned molecules », *Nature Physics*, vol. 4, p. 545–549, juil. 2008.
- [26] R. A. BARTELS, T. C. WEINACHT, N. WAGNER, M. BAERTSCHY, C. H. GREENE, M. M. MURNANE et H. C. KAPTEYN, « Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets », *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 013903, jan. 2002.
- [27] V. KALOSHA, M. SPANNER, J. HERRMANN et M. IVANOV, « Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated Raman scattering », *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 103901, mars 2002.
- [28] O. MASIHZADEH, M. BAERTSCHY et R. A. BARTELS, « Optimal single-pulse excitation of rotational impulsive molecular phase modulation », *Optics Express*, vol. 14, p. 2520–2532, mars 2006.
- [29] S. FLEISCHER, I. S. AVERBUKH et Y. PRIOR, « Isotope-selective laser molecular alignment », *Phys. Rev. A*, vol. 74, p. 041403, Oct 2006.
- [30] M. SPANNER, E. A. SHAPIRO et M. IVANOV, « Coherent control of rotational wave-packet dynamics via fractional revivals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 093001, Mar 2004.
- [31] E. A. SHAPIRO, M. SPANNER et M. Y. IVANOV, « Quantum logic approach to wave packet control », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 237901, Dec 2003.



- [32] K. F. LEE, D. M. VILLENEUVE, P. B. CORKUM et E. A. SHAPIRO, « Phase control of rotational wave packets and quantum information », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 233601, Nov 2004.
- [33] F. PIRANI, D. CAPPELLETTI, M. BARTOLOMEI, V. AQUILANTI, M. SCOTONI, M. VESCOVI, D. ASCENZI et D. BASSI, « Orientation of benzene in supersonic expansions, probed by IR-laser absorption and by molecular beam scattering », *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 5035–5038, mai 2001.
- [34] D. CAPPELLETTI, F. PIRANI, M. SCOTONI, G. DEMARCHI, L. VATTUONE, A. GERBI et M. ROCCA, « Cooling and alignment of ethylene molecules in supersonic seeded expansions : diagnostic and application to gas phase and surface scattering experiments », *European Physical Journal D*, vol. 38, p. 121–127, avril 2006.
- [35] K. J. FRANKS, H. LI, R. J. HANSON et W. KONG, « Selective excitation of ICN achieved via brute force orientation », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 41, p. 7881–7884, 1998.
- [36] B. A. ZON et B. G. KATSNELSON, « Nonresonant scattering of intense light by a molecule », *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, vol. 69, no. 4, p. 1166–1178, 1975.
- [37] D. NORMAND, L. A. LOMPRES et C. CORNAGGIA, « Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment », *Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*, vol. 25, p. L497–L503, oct. 1992.
- [38] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH, « Alignment and trapping of molecules in intense laser fields », *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 4623–4626, juin 1995.
- [39] T. SEIDEMAN, « Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, no. 18, p. 7887–7896, 1995.

- [40] A. I. ANDRYUSHIN et M. V. FEDOROV, « Rotational quasienergy states and alignment of molecules in a strong laser field », *Journal of Experimental And Theoretical Physics*, vol. 89, p. 837–844, nov. 1999.
- [41] C. M. DION, A. KELLER, O. ATABEK et A. D. BANDRAUK, « Laser-induced alignment dynamics of HCN : Roles of the permanent dipole moment and the polarizability », *Physical Review A*, vol. 59, p. 1382–1391, fév. 1999.
- [42] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH, « Alignment enhanced spectra of molecules in intense non-resonant laser fields », *Chemical Physics Letters*, vol. 262, p. 41–46, nov. 1996.
- [43] B. FRIEDRICH et D. HERSCHBACH, « Manipulating molecules via combined static and laser fields », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, p. 10280–10288, déc. 1999.
- [44] N. E. HENRIKSEN, « Molecular alignment and orientation in short pulse laser fields », *Chemical Physics Letters*, vol. 312, p. 196–202, oct. 1999.
- [45] M. MACHHOLM, « Postpulse alignment of molecules robust to thermal averaging », *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 10724–10730, déc. 2001.
- [46] M. MACHHOLM et N. E. HENRIKSEN, « Field-free orientation of molecules », *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 193001, nov. 2001.
- [47] J. ORTIGOSO, « Conservation of molecular alignment for cyclic rotational wave packets in periodic pulse trains », *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 073001, août 2004.
- [48] J. ORTIGOSO, M. RODRIGUEZ, M. GUPTA et B. FRIEDRICH, « Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field », *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 3870–3875, fév. 1999.

- [49] T. SEIDEMAN, « On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets », *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 5965–5973, oct. 2001.
- [50] T. SEIDEMAN, « Revival structure of aligned rotational wave packets », *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 4971–4974, déc. 1999.
- [51] M. E. SUKHAREV et V. P. KRAINOV, « Rotation and alignment of diatomic molecules and their molecular ions in strong laser fields », *Journal of Experimental And Theoretical Physics*, vol. 86, p. 318–322, fév. 1998.
- [52] R. TORRES, R. de NALDA et J. P. MARANGOS, « Dynamics of laser-induced molecular alignment in the impulsive and adiabatic regimes : A direct comparison », *Physical Review A*, vol. 72, p. 023420, août 2005.
- [53] D. DAEMS, S. GUERIN, E. HERTZ, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Field-free two-direction alignment alternation of linear molecules by elliptic laser pulses », *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 063005, août 2005.
- [54] P. W. DOOLEY, I. V. LITVINYUK, K. F. LEE, D. M. RAYNER, M. SPANNER, D. M. VILLENEUVE et P. B. CORKUM, « Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules », *Phys. Rev. A*, vol. 68, p. 023406, Aug 2003.
- [55] E. HAMILTON, T. SEIDEMAN, T. EJDRUP, M. D. POULSEN, C. Z. BISGAARD, S. S. VIFTRUP et H. STAPELFELDT, « Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses », *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 043402, Oct 2005.
- [56] L. HOLMEGAARD, S. S. VIFTRUP, V. KUMARAPPAN, C. Z. BISGAARD, H. STAPELFELDT, E. HAMILTON et T. SEIDEMAN, « Control of rotational wave-packet dynamics in asymmetric top molecules », *Physical Review A*, vol. 75, p. 051403, mai 2007.

- [57] J. J. LARSEN, H. SAKAI, C. P. SAFVAN, I. WENDT-LARSEN et H. STAPFELFELDT, « Aligning molecules with intense nonresonant laser fields », *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, p. 7774–7781, nov. 1999.
- [58] V. LORIOT, R. TEHINI, E. HERTZ, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Snapshot imaging of postpulse transient molecular alignment revivals », *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 013412, Jul 2008.
- [59] J. H. POSTHUMUS, J. PLUMRIDGE, M. K. THOMAS, K. CODLING, L. J. FRASINSKI, A. J. LANGLEY et P. F. TADAY, « Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields », *Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*, vol. 31, p. L553–L562, juil. 1998.
- [60] M. RENARD, E. HERTZ, S. GUERIN, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Control of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses », *Physical Review A*, vol. 72, p. 025401, août 2005.
- [61] V. RENARD, O. FAUCHER et B. LAVOREL, « Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross defocusing », *Opt. Lett.*, vol. 30, p. 70–72, Jan 2005.
- [62] V. RENARD, M. RENARD, S. GUÉRIN, Y. T. PASHAYAN, B. LAVOREL, O. FAUCHER et H. R. JAUSLIN, « Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 153601, Apr 2003.
- [63] V. RENARD, M. RENARD, A. ROUZEE, S. GUERIN, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment », *Physical Review A*, vol. 70, p. 033420, sept. 2004.
- [64] F. ROSCA-PRUNA, E. SPRINGATE, H. L. OFFERHAUS, M. KRISHNAMURTHY, N. FARID, C. NICOLE et M. J. J. VRAKING, « Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields : I. Experimental results »,

- Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 34, no. 23, p. 4919, 2001.
- [65] F. ROSCA-PRUNA et M. J. J. VRAKING, « Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub> molecules. I. experimental results », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 15, p. 6567–6578, 2002.
- [66] F. ROSCA-PRUNA et M. J. J. VRAKING, « Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub> molecules. II. numerical modeling », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 15, p. 6579–6588, 2002.
- [67] F. ROSCA-PRUNA et M. J. J. VRAKING, « Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 153902, Sep 2001.
- [68] E. HERTZ, A. ROUZÉE, S. GUÉRIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses », *Phys. Rev. A*, vol. 75, p. 031403, Mar 2007.
- [69] A. ROUZEE, V. RENARD, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment », *Journal of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*, vol. 38, p. 2329–2335, juil. 2005.
- [70] E. PÉRONNE, M. D. POULSEN, H. STAPELFELDT, C. Z. BISGAARD, E. HAMILTON et T. SEIDEMAN, « Nonadiabatic laser-induced alignment of iodobenzene molecules », *Phys. Rev. A*, vol. 70, p. 063410, Dec 2004.
- [71] A. ROUZEE, S. GUERIN, V. BOUDON, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule », *Physical Review A*, vol. 73, p. 033418, mars 2006.
- [72] A. ROUZEE, V. BOUDON, B. LAVOREL, O. FAUCHER et W. RABALLAND, « Rotational Raman spectroscopy of ethylene using a femtosecond time-resolved pump-probe technique », *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 154309, oct. 2005.

- [73] A. ROUZÉE, V. RENARD, S. GUÉRIN, O. FAUCHER et B. LAVOREL, « Optical gratings induced by field-free alignment of molecules », *Phys. Rev. A*, vol. 75, p. 013419, Jan 2007.
- [74] H. SAKAI, C. P. SAFVAN, J. J. LARSEN, K. M. HILLIGSOE, K. HALD et H. STAPELFELDT, « Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field », *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 10235–10238, juin 1999.
- [75] B. J. SUSSMAN, J. G. UNDERWOOD, R. LAUSTEN, M. Y. IVANOV et A. STOLOW, « Quantum control via the dynamic Stark effect : Application to switched rotational wave packets and molecular axis alignment », *Phys. Rev. A*, vol. 73, p. 053403, May 2006.
- [76] M. TSUBOUCHI, B. J. WHITAKER, L. WANG, H. KOHGUCHI et T. SUZUKI, « Photoelectron imaging on time-dependent molecular alignment created by a femtosecond laser pulse », *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 4500–4503, mai 2001.
- [77] J. G. UNDERWOOD, M. SPANNER, M. Y. IVANOV, J. MOTTERSHEAD, B. J. SUSSMAN et A. STOLOW, « Switched wave packets : A route to nonperturbative quantum control », *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 223001, juin 2003.
- [78] S. ZAMITH, Z. ANSARI, F. LEPINE et M. J. J. VRAKKING, « Single-shot measurement of revival structures in femtosecond laser-induced alignment of molecules », *Opt. Lett.*, vol. 30, p. 2326–2328, Sep 2005.
- [79] K. ZHAO, L. N. ELBERSON, G. M. MENKIR et W. T. HILL, « Direct measurement of dynamic alignment in strong fields », *Physical Review A*, vol. 74, p. 033408, sept. 2006.
- [80] J. J. LARSEN, K. HALD, N. BJERRE, H. STAPELFELDT et T. SEIDEMAN, « Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields », *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 2470–2473, sept. 2000.

- [81] E. PERONNE, M. D. POULSEN, C. Z. BISGAARD, H. STAPELFELDT et T. SEIDEMAN, « Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules : Field-free alignment of iodobenzene », *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 043003, juil. 2003.
- [82] V. KUMARAPPAN, C. Z. BISGAARD, S. S. VIFTRUP, L. HOLMEGAARD et H. STAPELFELDT, « Role of rotational temperature in adiabatic molecular alignment », *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 194309, nov. 2006.
- [83] V. RENARD, *Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, juin 2005.
- [84] S. RAMAKRISHNA et T. SEIDEMAN, « Intense laser alignment in dissipative media as a route to solvent dynamics », *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 113001, sept. 2005.
- [85] S. RAMAKRISHNA et T. SEIDEMAN, « Dissipative dynamics of laser induced nonadiabatic molecular alignment », *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 034101, jan. 2006.
- [86] S. RAMAKRISHNA et T. SEIDEMAN, « Coherence spectroscopy in dissipative media : A liouville space pathway approach », *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, p. 084502, fév. 2005.
- [87] D. SUGNY, C. KONTZ et H. R. JAUSLIN, « Target states and control of molecular alignment in a dissipative medium », *Physical Review A*, vol. 74, p. 053411, nov. 2006.
- [88] T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL et O. FAUCHER, « Field-free molecular alignment of CO<sub>2</sub> mixtures in presence of collisional relaxation », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, p. 694–699, juin 2008.
- [89] G. MILLOT, *Spectroscopie par effet Raman stimulé dans les gaz. Détermination des formes de raies des molécules N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Etude à haute*

*résolution de l'isotope du méthane  $^{13}\text{CD}_4$* . Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 1986.

- [90] G. FANJOUX, B. LAVOREL et G. MILLOT, « Collisional shifting and broadening coefficients for the rovibrational anisotropic lines of the  $\nu_1/2 \nu_2$  fermi dyad in  $\text{CO}_2$  gas studied by stimulated Raman spectroscopy », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 29, p. 391–397, mai 1998.
- [91] G. FANJOUX, G. MILLOT et B. LAVOREL, « Collisional shifting and broadening coefficients for the rovibrational anisotropic S(J) lines of nitrogen studied by inverse Raman spectroscopy », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 27, p. 475–483, 1996.
- [92] T. A. BRUNNER et D. PRITCHARD, *Fitting Laws for Rotationally Inelastic Collisions*, p. 589–641. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [93] A. E. DEPRISTO et H. RABITZ, « Quantum number and energy scaling of rotationally inelastic scattering cross sections », *Chemical Physics*, vol. 24, no. 2, p. 201 – 210, 1977.
- [94] L. BONAMY, J. BONAMY, D. ROBERT, B. LAVOREL, R. SAINT-LOUP, R. CHAUX, J. SANTOS et H. BERGER, « Rotationally inelastic rates for  $\text{N}_2\text{-N}_2$  system from a scaling theoretical analysis of the stimulated Raman q branch », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 89, no. 9, p. 5568–5577, 1988.
- [95] N. SMITH et D. E. PRITCHARD, « Simple analytical approximation for rotationally inelastic rate constants based on the energy corrected sudden scaling law », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 7, p. 3939–3946, 1981.
- [96] J.-M. HARTMANN, C. BOULET et D. ROBERT, *Collisional Effects on Molecular Spectra : Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*. Elsevier, 2008.
- [97] A. DEROUSSIAUX et B. LAVOREL, « Vibrational and rotational collisional relaxation in  $\text{CO}_2\text{-Ar}$  and  $\text{CO}_2\text{-He}$  mixtures studied by stimula-



- ted Raman-infrared double resonance », *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, p. 1875–1883, août 1999.
- [98] S. IVANOV, L. NGUYEN et J. BULDYREVA, « Comparative analysis of purely classical and semiclassical approaches to collision line broadening of polyatomic molecules : I. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar case », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 233, p. 60–67, sept. 2005.
- [99] S. IVANOV et O. BUZYKIN, « Classical calculation of self-broadening in N<sub>2</sub> Raman spectra », *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, vol. 106, no. 9, p. 1291–1302, 2008.
- [100] V. LORIOT, *Alignement moléculaire par impulsions laser ultrabrèves : Mesures & Applications*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2008.
- [101] V. LORIOT, E. HERTZ, O. FAUCHER et B. LAVOREL, « Measurement of high order kerr refractive index of major air components », *Opt. Express*, vol. 17, no. 16, p. 13429–13434, 2009.
- [102] V. LORIOT, E. HERTZ, O. FAUCHER et B. LAVOREL, « Measurement of high order kerr refractive index of major air components : erratum », *Opt. Express*, vol. 18, no. 3, p. 3011–3012, 2010.
- [103] P. BEJOT, J. KASPARIAN, S. HENIN, V. LORIOT, T. VIEILLARD, E. HERTZ, O. FAUCHER, B. LAVOREL et J. P. WOLF, « Higher-Order Kerr terms allow ionization-free filamentation in gases », *Physical Review Letters*, vol. 104, mars 2010.
- [104] M. D. POULSEN, *Alignment of molecules induced by long and short laser pulses*. Thèse doctorat, Department of Chemistry University of Aarhus, 2005.
- [105] M. RENARD, *Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brèves mises en forme*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, Septembre 2004.

- [106] F. ROSCA-PRUNA, *Alignment of Diatomic Molecules Induced by Intense Laser Fields*. Thèse doctorat, VU University of Amsterdam, déc. 18th 2001.
- [107] A. ROUZÉE, *Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, Octobre 2007.
- [108] R. N. ZARE, *Angular momentum : Understanding spatial aspects in chemistry and physics*, vol. 2. Springer Netherlands, 1989. 10.1007/BF00690083.
- [109] C. TANNOUJJI, B. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*. Hermann, 1998.
- [110] J. M. HOLLAS, *High resolution spectroscopy*. Butterworth & Co Ltd, 1982.
- [111] A. RADZIG et B. SMIRNOV, *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag, 1985.
- [112] D. S. ELLIOTT et J. F. WARD, « Polarizability anisotropies of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and OCS from measurements of the intensity-dependent refractive index in gases », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, p. 317–320, Feb 1981.
- [113] J. R. LALANNE, A. DUCASSE et C. KIELICH, *Laser-molecule interaction*. Wiley-Interscience, 1994.
- [114] V. MAY et O. KUHN, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, 2004.
- [115] M. SPANNER, *Field-free alignment and strong field control of molecular rotors*. Thèse doctorat, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.
- [116] E. HERTZ, B. LAVOREL, O. FAUCHER et R. CHAUX, « Femtosecond polarization spectroscopy in molecular gas mixtures : Macroscopic interference and concentration measurements », *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 6629–6633, oct. 2000.

- [117] G. MAROULIS, « Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for  $N_2$  », *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, p. 2673–2687, fév. 2003.
- [118] J. H. POSTHUMUS, « The dynamics of small molecules in intense laser fields », *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, no. 5, p. 623, 2004.
- [119] E. WELLS, M. J. DEWITT et R. R. JONES, « Comparison of intense-field ionization of diatomic molecules and rare-gas atoms », *Phys. Rev. A*, vol. 66, p. 013409, Jul 2002.
- [120] A. COUAIRON et A. MYSYROWICZ, « Femtosecond filamentation in transparent media », *Physics Reports*, vol. 441, no. 2-4, p. 47 – 189, 2007.
- [121] H.-P. BREUER et F. PETRUCCIONE, *Theory of open quantum systems*. Oxford University Press, 2002.
- [122] A. G. REDFIELD, « On the theory of relaxation processes », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 1, p. 19–31, January 1957.
- [123] F. CHAUSSARD, *Effets collisionnels homogènes et inhomogènes dans les spectres Raman rovibrationnels, du régime Doppler au régime collisionnel. Applications au diagnostic optique de la température dans les milieux en combustion*. Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2001.
- [124] C. BOULET, J. P. BOUANICH, J. M. HARTMANN, B. LAVOREL et A. DE-ROUSSIAUX, « Line mixing in the  $\nu_1$  and  $2\nu_2$  isotropic Raman Q-branch of  $CO_2$  perturbed by argon and helium », *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, p. 9315–9324, nov. 1999.
- [125] N. N. FILIPPOV, J. P. BOUANICH, J. M. HARTMANN, L. OZANNE, C. BOULET, M. V. TONKOV, F. THIBAUT et R. L. DOUCEN, « Line-mixing effects in the  $3\nu_3$  band of  $CO_2$  perturbed by Ar », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 55, no. 3, p. 307 – 320, 1996.

- [126] J. DYMOND et E. SMITH, *The Virial coefficients of pure gases and mixtures*. Oxford, 1980.
- [127] A. LÉVY, N. LACOME et C. CHACKERIAN, Jr., « Collisional line mixing », *in Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium* (K. N. R. . A. WEBER, éd.), p. 261–337, 1992.
- [128] A. BEN-REUVEN, « Impact broadening of microwave spectra », *Phys. Rev.*, vol. 145, p. 7, May 1966.
- [129] B. LAVOREL, G. FANJOUX, G. MILLOT, L. BONAMY et F. EMOND, « Line coupling effects in anisotropic Raman Q-branches of the  $\nu_1/2\nu_2$  fermi dyad in CO<sub>2</sub> », *Journal of Chemical Physics*, vol. 103, p. 9903–9906, DEC 15 1995.
- [130] L. BONAMY, J. BONAMY, D. ROBERT, S. TEMKIN, G. MILLOT et B. LAVOREL, « Line coupling in anisotropic Raman branches », *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, p. 7350–7356, NOV 1 1994.
- [131] U. FANO, « Pressure broadening as a prototype of relaxation », *Phys. Rev.*, vol. 131, p. 259–268, Jul 1963.
- [132] M. BARANGER, « Problem of overlapping lines in the theory of pressure broadening », *Physical Review*, vol. 111, no. 2, p. 494–504, 1958.
- [133] L. BONAMY et F. EMOND, « Rotational-angular-momentum relaxation mechanisms in the energy-corrected-sudden scaling theory », *Phys. Rev. A*, vol. 51, p. 1235–1240, Feb 1995.
- [134] S. CHANDRASEKHAR, « Stochastic problems in physics and astronomy », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 15, p. 1–89, Jan 1943.
- [135] X. BRUET, L. BONAMY et J. BONAMY, « Extension of the energy-corrected sudden model to anisotropic Raman lines : Application to pure N<sub>2</sub> », *Phys. Rev. A*, vol. 62, p. 062702, Nov 2000.
- [136] G. MILLOT, « Rotationally inelastic rates over a wide temperature range based on an energy corrected sudden–exponential-power theoretical ana-

- lysis of Raman line broadening coefficients and Q branch collapse », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 11, p. 8001–8010, 1990.
- [137] L. BONAMY, D. ROBERT, J. BOISSOLES et C. BOULET, « Determination of ECS scaling parameters for CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 45, no. 5, p. 305 – 308, 1991.
- [138] J. BOISSOLES, C. BOULET, L. BONAMY et D. ROBERT, « Calculation of absorption in the microwindows of the 4.3 μm CO<sub>2</sub> band from an ECS scaling analysis », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 42, no. 6, p. 509 – 520, 1989.
- [139] R. G. GORDON, « Theory of the width and shift of molecular spectral lines in gases », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 44, no. 8, p. 3083–3089, 1966.
- [140] L. NGUYEN, S. V. IVANOV, O. G. BUZYKIN et J. BULDYREVA, « Comparative analysis of purely classical and semiclassical approaches to collision line broadening of polyatomic molecules : II. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-He case », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 239, p. 101–107, sept. 2006.
- [141] M. Gryziński, « Classical theory of atomic collisions. I. theory of inelastic collisions », *Phys. Rev.*, vol. 138, p. A336–A358, Apr 1965.
- [142] J. P. BOUANICH, « Site-site lennard-jones potential parameters for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 47, no. 4, p. 243 – 250, 1992.
- [143] G. PARKER, R. SNOW et R. PACK, « Intermolecular potential surfaces from electron gas methods. I. angle and distance dependence of the He-CO<sub>2</sub> and Ar-CO<sub>2</sub> interactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 4, p. 1668–1678, 1976.
- [144] T. KORONA, R. MOSZYNSKI, F. THIBAUT, J.-M. LAUNAY, B. BUSSERY-HONVAULT, J. BOISSOLES et P. E. S. WORMER, « Spectroscopic, collisional, and thermodynamic properties of the He-CO<sub>2</sub> complex from an

- ab initio potential : Theoretical predictions and confrontation with the experimental data », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 7, p. 3074–3084, 2001.
- [145] G. W. F. DRAKE, éd., *Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Springer, 2006.
- [146] E. SKOVSEN, M. MACHHOLM, T. EJDRUP, J. THØGERSEN et H. STAPELFELDT, « Imaging and control of interfering wave packets in a dissociating molecule », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 133004, Sep 2002.
- [147] M. SCHMIDT, S. DOBOSZ, P. MEYNADIER, P. D’OLIVEIRA, D. NORMAND, E. CHARRON et A. SUZOR-WEINER, « Fragment-emission patterns from the coulomb explosion of diatomic molecules in intense laser fields », *Phys. Rev. A*, vol. 60, p. 4706–4714, Dec 1999.
- [148] D. PINKHAM et R. R. JONES, « Intense laser ionization of transiently aligned CO », *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 023418, Aug 2005.
- [149] I. V. LITVINYUK, K. F. LEE, P. W. DOOLEY, D. M. RAYNER, D. M. VILLENEUVE et P. B. CORKUM, « Alignment-dependent strong field ionization of molecules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 233003, Jun 2003.
- [150] C. Z. BISGAARD, M. D. POULSEN, E. PÉRONNE, S. S. VIFTRUP et H. STAPELFELDT, « Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 173004, Apr 2004.
- [151] Y.-H. CHEN, S. VARMA, A. YORK et H. M. MILCHBERG, « Single-shot, space- and time-resolved measurement of rotational wavepacket revivals in H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O », *Opt. Express*, vol. 15, p. 11341–11357, Sep 2007.
- [152] K. HARTINGER et R. A. BARTELS, « Single-shot measurement of ultrafast time-varying phase modulation induced by femtosecond laser pulses with arbitrary polarization », *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 2, p. 021126, 2008.

- [153] N. XU, C. WU, J. HUANG, Z. WU, Q. LIANG, H. YANG et Q. GONG, « Field-free alignment of molecules at room temperature », *Opt. Express*, vol. 14, p. 4992–4997, Jun 2006.
- [154] B. LAVOREL, O. FAUCHER, M. MORGEN et R. CHAUX, « Analysis of femtosecond Raman-Induced Polarization Spectroscopy (RIPS) in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by fitting and scaling laws », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 31, p. 77–83, jan. 2000.
- [155] J.-P. PÉREZ, *Optique. Fondements et applications*. Dunod, 2000.
- [156] P. WASYLZYK, W. WASILEWSKI et C. RADZEWICZ, « Single-shot autocorrelator based on a babinet compensator », *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, no. 7, p. 2482–2484, 2004.
- [157] B. LAVOREL, G. MILLOT, G. FANJOUX et R. SAINTLOUP, « Study of collisional effects on band shapes of the  $\nu_1/2\nu_2$  fermi dyad in CO<sub>2</sub> gas with stimulated Raman-spectroscopy .3. modeling of collisional narrowing and study of vibrational shifting and broadening at high-temperature », *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, p. 174–177, juil. 1994.
- [158] L. S. ROTHMAN et L. D. YOUNG, « Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide-ii », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 25, p. 505–524, juin 1981.
- [159] M. MLEJNEK, E. M. WRIGHT et J. V. MOLONEY, « Femtosecond pulse propagation in argon : A pressure dependence study », *Phys. Rev. E*, vol. 58, p. 4903–4910, Oct 1998.
- [160] P. BÉJOT, *Theoretical and experimental investigations of ultrashort laser filamentation in gases*. Thèse doctorat, Université de Genève, 2009.
- [161] M. MORGEN, *Femtosecond Raman Induced Polarization Spectroscopy studies of coherent rotational dynamics in molecular fluids*. Thèse doctorat, University of California, 1997.
- [162] E. L. DAWES et J. H. MARBURGER, « Computer studies in self-focusing », *Phys. Rev.*, vol. 179, p. 862–868, Mar 1969.

- [163] M. LAPERT, E. HERTZ, S. GUÉRIN et D. SUGNY, « Field-free permanent molecular planar alignment », *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 051403, Nov 2009.
- [164] R. S. JUDSON et H. RABITZ, « Teaching lasers to control molecules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 1500–1503, Mar 1992.
- [165] P. BUTCHER et D. COTTER, *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990.
- [166] C. L. ZHAN, D. Q. ZHANG, D. B. ZHU, D. Y. WANG, Y. J. LI, D. H. LI, Z. Z. LU, L. Z. ZHAO et Y. X. NIE, « Third- and fifth-order optical nonlinearities in a new stilbazolium derivative », *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, vol. 19, p. 369–375, mars 2002.
- [167] G. BOUDEBS, S. CHERUKULAPPURATH, H. LEBLOND, J. TROLES, F. SMEKTALA et F. SANCHEZ, « Experimental and theoretical study of higher-order nonlinearities in chalcogenide glasses », *Optics Communications*, vol. 219, p. 427–433, avril 2003.
- [168] M. J. PAZ-ALONSO et H. MICHINEL, « 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*, vol. 20, p. 2484–2491, déc. 2003.
- [169] K. EKVAL, C. LUNDEVALL et P. van der MEULEN, « Studies of the fifth-order nonlinear susceptibility of ultraviolet-grade fused silica », *Opt. Lett.*, vol. 26, p. 896–898, Jun 2001.
- [170] Y.-F. CHEN, K. BECKWITT, F. W. WISE, B. G. AITKEN, J. S. SANGHERA et I. D. AGGARWAL, « Measurement of fifth- and seventh-order nonlinearities of glasses », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 23, p. 347–352, Feb 2006.
- [171] A. COUAIRON, « Dynamics of femtosecond filamentation from saturation of self-focusing laser pulses », *Physical Review A*, vol. 68, p. 015801, juil. 2003.



- [172] R. NUTER et L. BERGE, « Pulse chirping and ionization of O<sub>2</sub> molecules for the filamentation of femtosecond laser pulses in air », *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, vol. 23, p. 874–884, mai 2006.
- [173] N. AKOZBEK, C. M. BOWDEN, A. TALEBPOUR et S. L. CHIN, « Femtosecond pulse propagation in air : Variational analysis », *Physical Review E*, vol. 61, p. 4540–4549, avril 2000.
- [174] R. W. BOYD, *Nonlinear optics*. Academic Press, 2008.
- [175] G. STEGEMAN, D. G. PAPAZOGLU, R. BOYD et S. TZORTZAKIS, « Non-linear birefringence due to non-resonant, higher-order Kerr effect in isotropic media », *Opt. Express*, vol. 19, p. 6387–6399, Mar 2011.
- [176] V. MIZRAHI et D. P. SHELTON, « Dispersion of nonlinear susceptibilities of Ar, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> measured and compared », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, p. 696–699, Aug 1985.
- [177] A. OWYOUNG, *Unpublished*. Thèse doctorat, California Institute of Technology, 1972.
- [178] G. P. AGRAWAL, *Fiber-Optic Communications Systems*. Wiley, 2002.
- [179] R. C. MILLER, « Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals », *Applied Physics Letters*, vol. 5, no. 1, p. 17–19, 1964.
- [180] W. ETTOUMI, Y. PETIT, J. KASPARIAN et J.-P. WOLF, « Generalized miller formulæ », *Opt. Express*, vol. 18, p. 6613–6620, Mar 2010.
- [181] W. ETTOUMI, P. BÉJOT, Y. PETIT, V. LORIOT, E. HERTZ, O. FAUCHER, B. LAVOREL, J. KASPARIAN et J.-P. WOLF, « Spectral dependence of purely-kerr-driven filamentation in air and argon », *Phys. Rev. A*, vol. 82, p. 033826, Sep 2010.
- [182] O. CHRISTIANSEN, C. HATTIG et J. GAUSS, « Polarizabilities of CO, N<sub>2</sub>, HF, Ne, BH, and CH<sup>+</sup> from ab initio calculations : Systematic studies of electron correlation, basis set errors, and vibrational contributions », *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, p. 4745–4757, sept. 1998.

- [183] R. ARNDT, « Analytical line shapes for lorentzian signals broadened by modulation », *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 8, p. 2522–2524, 1965.
- [184] J. SILVER, « Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection - theory and comparison among experimental methods », *Applied Optics*, vol. 31, p. 707–717, FEB 20 1992.
- [185] J. H. SCOFIELD, « Frequency-domain description of a lock-in amplifier », *American Journal of Physics*, vol. 62, no. 2, p. 129–133, 1994.
- [186] M. ABRAMOWITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. National Bureau of Standards, 1972.
- [187] A. PELZER, S. RAMAKRISHNA et T. SEIDEMAN, « Optimal control of rotational motions in dissipative media », *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, p. 134301, oct. 2008.
- [188] A. PELZER, S. RAMAKRISHNA et T. SEIDEMAN, « Optimal control of molecular alignment in dissipative media », *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 034503, jan. 2007.
- [189] J. HIRSHFELDER, C. CURTISS et R. BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley & Sons, Ltd., 1964.
- [190] M. ABBASPOUR et E. K. GOHARSHADI, « Determination of potential energy functions of CO-CO, CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>O and calculation of their transport properties », *Chemical Physics*, vol. 330, no. 1-2, p. 313 – 325, 2006.

## Communication des résultats

### Publications dans des revues scientifiques à comité de lecture

- ▷ T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL ET O. FAUCHER, «Field-free molecular alignment of CO<sub>2</sub> mixtures in presence of collisional relaxation», *Journal Of Raman Spectroscopy*, vol. 39, p. 694-699, juin 2008
- ▷ P. BEJOT, J. KASPARIAN, S. HENIN, V. LORIOT, T. VIEILLARD, E. HERTZ, O. FAUCHER, B. LAVOREL, ET J. P. WOLF, «Higher-Order Kerr terms allow ionization-free filamentation in gases», *Physical Review Letters*, vol. 104, mars 2010.
- ▷ T. VIEILLARD ET AL., «Observation of high-order Kerr effects in gases by cross-defocusing», à soumettre
- ▷ T. VIEILLARD ET AL., «Measuring elastic collisions from strong field molecular alignment», en préparation
- ▷ T. VIEILLARD ET AL., «Negative contribution of high-order Kerr indices observed at 400 nm in air.», en préparation

## Communications à des colloques nationaux ou internationaux

### Oraux

- ▷ O. FAUCHER, V. LORIOT, T. VIEILLARD, E. HERTZ, B. LAVOREL, P. BÉJOT, S. HENIN, J. KASPARIAN ET J.-P. WOLF, « Experimental investigation of the optical Kerr effect at large laser intensity : impact on the propagation of a short and intense laser pulse », au International Workshop on Atomic Physics, (Dresden Allemagne), 11 2010.
- ▷ P. BÉJOT, W. ETTOUMI, Y. PETIT, J. KASPARIAN, S. HENIN, V. LORIOT, T. VIEILLARD, E. HERTZ, O. FAUCHER, B. LAVOREL ET J.-P. WOLF, « Higher-order Kerr terms allow ionization-free filamentation in gases », au 19th International Laser Physics Workshop (LPHYS'10), (Foz do Iguacu Brésil), 07 2010. 42.65.Jx, 37.10.Vz, 42.65.Tg, 78.20.Ci.
- ▷ P. BÉJOT, W. ETTOUMI, Y. PETIT, J. KASPARIAN, S. HENIN, V. LORIOT, T. VIEILLARD, E. HERTZ, O. FAUCHER, B. LAVOREL ET J.-P. WOLF, « Higher-order Kerr terms allow ionization-free filamentation in gases », au Third International Symposium on Filamentation (COFIL 2010), (Capsis Elite Resort, Crete Grèce), 05 2010. 42.65.Jx, 37.10.Vz, 42.65.Tg, 78.20.Ci.
- ▷ T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL ET O. FAUCHER, « High density molecular gases in strong ultrashort laser fields : Alignment and collisional relaxation », au European Conference On Non-linear Optical Spectroscopy, (Igl's Autriche), 05 2008.
- ▷ V. LORIOT, R. TEHINI, T. VIEILLARD, E. HERTZ, F. CHAUSSARD, B. LAVOREL ET O. FAUCHER, « Laser induced field-free molecular alignment », au Fifth International Meeting on Photodynamics, (Havana, Cuba), fév. 2008.

### Journées des Ecoles Doctorales

- ▷ T. VIEILLARD, « Alignement moléculaire en milieu dissipatif : cas de la molécule de CO<sub>2</sub> », au XI èmes Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, (Besançon), mai 2010.

### Poster

- ▷ T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL ET O. FAUCHER, « Molecular alignment in CO<sub>2</sub> mixtures induced by a short non-resonant intense pulse : effect of collisional relaxation », au XXth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, (Dijon France), 09 2007.
- ▷ T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL ET O. FAUCHER, « Field-free molecular alignment in presence of collisional relaxations », au European Conference On Non-linear Optical Spectroscopy, (Saint-Petersbourg Fédération De Russie ), 04 2007.

### Journées des Ecoles Doctorales

- ▷ T. VIEILLARD, « Alignement de la molécule de CO<sub>2</sub> en millieu dissipatif », au X èmes Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, (Dijon), mai 2009.
- ▷ T. VIEILLARD, « Molécules de CO<sub>2</sub> sous champ intense et ultracourt : alignement ert relaxation collisionnelle », au IX èmes Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, (Besançon), mai 2008.

**Résumé :** Le sujet de cette thèse concerne l'étude de dynamiques induites par des impulsions lasers femtosecondes intenses. La première dynamique étudiée porte sur l'alignement de la molécule de  $\text{CO}_2$ , pure ou en mélange avec l'argon ou l'hélium, en phase gazeuse dense (jusqu'à 20 bar), ce régime n'ayant jamais été étudié expérimentalement auparavant. L'alignement moléculaire, quand il est induit par une impulsion laser femtoseconde et intense, présente deux contributions qui apparaissent après passage de l'impulsion : un alignement permanent et un alignement transitoire. L'influence des collisions se manifeste alors par des transferts de population entre états rotationnels qui ont pour conséquence de faire décroître ces deux contributions. Le temps de décroissance de l'alignement permanent est seulement lié aux collisions inélastiques tandis que le temps de décroissance de l'alignement transitoire est lié à la fois aux collisions inélastiques et élastiques. Nous montrons alors que la détermination expérimentale de la contribution des collisions élastiques, expérimentalement difficile d'accès, est possible à partir de l'analyse des traces d'alignement moléculaire. Cette analyse se base sur la modélisation des taux de transfert entre états liés aux collisions inélastiques par des lois semi-empiriques du type ECS-(E)P. La contribution élastique des collisions déterminée est en bon accord avec des valeurs calculées selon un modèle classique.

La deuxième dynamique étudiée est la dépendance en éclairissement de l'effet Kerr électronique. Nous poursuivons alors les travaux menés par Loriot et al. en 2009 qui ont montré que l'indice Kerr électronique saturait avant de s'annuler puis de présenter une contribution négative lorsqu'on augmente l'éclairissement (inversion du signe pour quelques dizaines de térawatts par centimètre carré). Nous avons alors étendu cette étude en observant à une longueur d'onde de 400 nm (800 nm dans l'étude originale) cette inversion du signe de l'indice Kerr dans l'air.

**Mots clés :** Alignement moléculaire, dissipation, collisions, biréfringence, spectroscopie, cohérence rotationnelle, impulsions femtosecondes, molécules linéaires,  $\text{CO}_2$ , effet Kerr électronique, détection synchrone

**Abstract :** This thesis is devoted to the study of dynamics induced by intense femtosecond lasers pulses. The first studied dynamics deals with molecular alignment of  $\text{CO}_2$ -X mixtures (X= $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ), in dense gases (up to 20 bar). Up to now, this regime has never been studied experimentally. In the field-free regime (after laser/matter interaction), molecular alignment exhibits two components : a permanent alignment and a transient one. The influence of collisions appears through population transfers between rotational states, which leads to a decrease of these two contributions. Permanent alignment relaxation time is only tied to inelastic collisions whereas transient alignment relaxation time is tied to both inelastic and elastic ones. We show that the determination of the elastic collisions contribution (for which the experimental determination is uneasy), is then possible thanks to the analysis of molecular alignment measurements. This analysis is based on the modelling of inelastic rotational state-to-state transfer rates by ECS-(E)P semi-empirical laws. The elastic contribution of collisions is experimentally determined and happened to be in a good agreement with classically calculated ones.

The second studied dynamics is the intensity dependence of the electronic Kerr effect. We pursue the works led by Loriot and al. in 2009 which showed that electronic Kerr index saturated, before nullifying and then presenting a negative contribution when the intensity increases (inversion of the sign for some tens of terawatts by square centimeter). We complete the previous study by performing similar measurements in air at 400 nm (800 nm in the original study).

**Keywords :** Molecular alignment, dissipation, collisions, birefringence, spectroscopy, rotational coherence, femtosecond pulses, linear molecules,  $\text{CO}_2$ , Kerr, Lock-in amplifier