



HAL
open science

Dynamique collisionnelle sondée par alignement moléculaire post-impulsionnel

Manon Bournazel

► **To cite this version:**

Manon Bournazel. Dynamique collisionnelle sondée par alignement moléculaire post-impulsionnel. Physique [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2024. Français. NNT : 2024UBFCK011 . tel-04599844

HAL Id: tel-04599844

<https://theses.hal.science/tel-04599844>

Submitted on 4 Jun 2024

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ**
**PRÉPARÉE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT
DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Physique

Par

Manon Bournazel

**Dynamique collisionnelle sondée par alignement
moléculaire post-impulsionnel**

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 22 février 2024, devant le jury composé de :

Franck Billard	Ingénieur de recherche, Laboratoire ICB	Codirecteur de thèse
Olivier Faucher	Professeur, Laboratoire ICB	Directeur de thèse
Frédéric Grisch	Professeur, Laboratoire CORIA	Rapporteur
Jean-Michel Hartmann	Directeur de recherche, Laboratoire de Météorologie Dynamique	Examineur
Pierre Joubert	Professeur, Institut UTINAM	Président
Ha Tran	Directrice de Recherche, Laboratoire de Météorologie Dynamique	Rapporteuse

Table des matières

Dynamique collisionnelle sondée par alignement moléculaire post-impulsionnel	i
Table des matières	iii
Liste des abréviations	v
Remerciements	vii
Introduction	1
1 Théorie : alignement moléculaire et échos rotationnels	5
1.1 Alignement moléculaire	5
1.1.1 Repères moléculaire et du laboratoire	5
1.1.2 Description du Hamiltonien	6
1.1.3 Quantification de l'alignement	8
1.1.4 Cas des molécules asymétriques	12
1.1.5 Alignement en milieu dissipatif	13
1.2 Échos rotationnels d'alignement	13
1.3 Conclusion	17
2 Détection et mesure de l'alignement	19
2.1 Dispositif laser	19
2.2 Spectroscopie de polarisation résolue en temps	21
2.3 Mesure de biréfringence et détection balancée	24
2.4 Mise en oeuvre des gaz et sécurité	26
2.4.1 Cellule pour les hautes pressions	26
2.4.2 Cellule pour les basses pressions	27
2.5 Conclusion	28
3 Investigation des limites des approximations séculaire et markovienne dans le domaine temporel	29
3.1 Équivalence dans le domaine des fréquences	30
3.2 Modèle séculaire	30
3.3 Modèle markovien	31
3.4 Modèles théoriques	32
3.4.1 Modèle classique	32
3.4.2 Modèle quantique	34
3.5 Résultats expérimentaux	35
3.5.1 Protocole expérimental	35
3.5.2 CO ₂ -He : système non séculaire et markovien	38
3.5.3 CO ₂ pur : système non séculaire et non markovien	39
3.5.4 HCl-He : système séculaire et markovien	41
3.5.5 HCl pur : système séculaire et non markovien	42
3.5.6 Détermination des barres d'erreurs	43
3.6 Conclusion	44

4	Stratégie d'optimisation de l'amplitude des échos par mise en forme d'impulsions	47
4.1	Théorie	47
4.1.1	Mise en forme des impulsions	47
4.1.2	Montage expérimental	48
4.1.3	Fonctionnement de l'algorithme d'évolution	51
4.1.4	Alternative à l'algorithme : cartographie	53
4.2	Étude à basse pression	54
4.2.1	Optimisation de l'écho avec l'algorithme d'évolution	54
4.2.2	Optimisation de l'écho avec la cartographie	56
4.2.3	Optimisation de l'écho en boucle ouverte	57
4.3	Mesure de décroissance collisionnelle : étude à haute pression	59
4.3.1	Mesure de la constante de relaxation via l'algorithme d'évolution	59
4.3.2	Mesure de la constante de relaxation sans boucle d'optimisation	60
4.3.3	Relaxation du permanent	62
4.4	Conclusion	64
5	Alignement de la molécule d'acétone	67
5.1	Théorie	67
5.2	Résultats expérimentaux	70
5.2.1	Transitoires d'alignement	70
5.2.2	Échos rotationnels	74
5.3	Conclusion	75
	Conclusion générale et ouverture	77
	Bibliographie	79
	Annexes	87
A	Détails du calcul de la mesure de dichroïsme	89
B	Complément technique et mécanique	91
B.1	Détails sur la détection	91
B.2	Plans mécaniques des cellules	91

Liste des abréviations

CPA	Chirped Pulse Amplification
ECS	Energy Corrected Sudden
FWHM	Full Width at Half Maximum
NOPA	Noncollinear Optical Parametric Amplifier
OPA	Optical Parametric Amplifier
PFL	Processus Femtosecondes et Lasers intenses
PW	Polariseur de Wollaston
rCMDS	Requantized Classical Molecular Dynamics Simulations
SLM	Spatial Light Modulator
Ti:Saphir	Titane-saphir

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mes directeurs de thèse, Olivier Faucher et Franck Billard. Merci Olivier de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ces projets et de m'avoir accordé ta confiance. Je te remercie tout particulièrement pour ta disponibilité et la patience dont tu as fait preuve à mon égard, ainsi que pour ta rigueur scientifique et ton souci du détail qui m'ont fortement aidée, autant pour le travail expérimental et les analyses que pour la rédaction de ce manuscrit. Franck, je te remercie sincèrement pour toutes les connaissances que tu as pu me transmettre au sein du laboratoire, travailler avec toi a toujours été agréable.

Je souhaite également adresser mes remerciements chaleureux à l'ensemble de l'équipe PFL. Pierre et Edouard, je vous remercie pour votre aide précieuse lors des expériences ainsi que pour votre bonne humeur à toute épreuve. Merci Fred pour ta gentillesse hors pair et ton accompagnement tout au long de mes études. Merci également à Bernard et Stéphane, ainsi qu'à Robert et Bruno qui ont ponctuellement pu m'éclairer de leur lumière et me sortir de certaines impasses.

Je n'oublie pas l'équipe SAFIR qui a été une source de bons moments pendant ces trois années, alors merci à Bertrand, Julien, Pierre, Frédéric et Christophe. Merci également à Erwan et Moïse pour les Foodies partagés. Guy, je te remercie pour les soirées au bord de ta piscine et pour nous avoir fait profiter de ton incroyable cave, et Olivier, merci pour ces débats animés et enrichissants sur n'importe quel sujet, encore plus piquants le vendredi. Je remercie également Claire, Coralie et Ibtissam pour toute l'aide administrative apportée.

Un grand merci à tous les doctorants (certains maintenant docteurs) que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de cette thèse. Ester, Emilien, Kilian, Alix, Maxime, Damien, Anastasiia, Saïd, Jérémie, Antoine, Alexis et Karolina, merci pour tous ces bons moments partagés au laboratoire ainsi qu'en dehors qui ont contribué à cette bonne ambiance et à rendre ces trois années de thèse mémorables, je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite.

Je tiens également à exprimer mon immense gratitude à Marion Soulat, qui m'a transmis sa passion pour la physique et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui.

Je remercie bien évidemment toute l'équipe de l'Expérimentarium et les doctorants qui y participent pour ces bons moments partagés et pour m'avoir offert l'opportunité de prendre part à ce programme de vulgarisation scientifique exceptionnel, cela m'a profondément enrichi et je vous souhaite un maximum de succès.

À mes quatre fantastiques Victor, Steven, Julien et Medrano, je suis infiniment reconnaissante pour votre soutien indéfectible et les souvenirs inoubliables partagés au fil des années. Vous avez été mes piliers dans les moments de doute et de célébration. Merci également aux deux Etienne, à Lauriane et à Marie-Anaïs, ainsi qu'à mes voisins Maëva, Emie, Alexis, Fanny et Baptiste pour leur soutien.

Je souhaite également remercier Amala, Thomas et William du Rolling Barrels pour leur soutien sans faille à base de houblon et de noisette durant la dernière ligne droite de cette thèse.

Un immense merci à mes parents qui m'ont toujours soutenue à leur manière et sans qui cette thèse

n'aurait jamais vu le jour, et à mon frère Antoine qui, même s'il n'a jamais rien compris, je le sais est fier de moi. Mes remerciements s'étendent également au reste de ma famille.

Enfin, un grand merci à toi Alexandre, pour toutes les raisons que tu sais déjà.

Introduction

Le contrôle de la dynamique moléculaire constitue une thématique de recherche qui mobilise les chercheurs depuis de nombreuses années [1, 2]. Le développement de sources laser ultra courtes durant ces trois dernières décennies a très largement contribué aux progrès qui ont été réalisés sur le contrôle des mouvements moléculaires, en particulier celui de la rotation à travers l'analyse et la maîtrise de l'alignement de molécules [3-6]. L'alignement moléculaire a été appliqué, entre autres, au contrôle et à l'amélioration de réactions photo-chimiques [7-9], à l'explosion coulombienne [10, 11], à la génération d'harmoniques [12-14], à l'étude de la filamentation [15], à la mesure d'indices Kerr [16], à l'étude de la relaxation collisionnelle [17, 18] et très récemment au stockage de moments angulaires orbitaux [19]. Lorsque une impulsion laser intense non résonnante et polarisée linéairement interagit avec un système moléculaire, un couple est exercé sur les molécules provoquant leur alignement selon l'axe de polarisation du champ laser. Depuis la première observation expérimentale de cet alignement moléculaire par impulsion laser femtoseconde [20], et les premières descriptions théoriques complètes de ce phénomène [21, 22], de nombreuses études théoriques [3, 23-30] et expérimentales [10, 11, 17, 18, 20, 31-48] ont été réalisées.

Selon la durée τ de l'impulsion par rapport à la période rotationnelle T_R de la molécule, deux régimes d'alignement distincts peuvent être identifiés : le régime adiabatique et le régime post-impulsionnel. Dans le régime adiabatique, la durée de l'impulsion laser est beaucoup plus longue que la période de rotation de la molécule ($\tau > T_R$). Dans ce cas limite, les molécules s'alignent en présence du champ et retournent dans leur état initial d'équilibre après passage de l'impulsion : il y a alignement seulement en présence du champ laser exciteur [20, 34]. Or la présence de ce champ intense peut fortement perturber les différentes mesures et applications qui peuvent être réalisées sur ces molécules alignées. Cet inconvénient est levé par l'utilisation d'une impulsion laser dont la durée est plus courte que la période rotationnelle de la molécule $\tau < T_R$. Dans ce cas, l'impulsion laser ultra courte aligne les molécules en sa présence, mais également à des temps ultérieurs où le champ laser exciteur est éteint, sous la forme de transitoires d'alignement régulièrement espacés dans le temps [10]. En effet, l'interaction entre le champ de l'impulsion laser ultra courte et les molécules induit la création d'une superposition cohérente d'états rotationnels [26-28], qui évolue librement au cours du temps après l'arrêt de l'impulsion laser. Les différents états rotationnels ainsi peuplés par la percussion laser, oscillent à des fréquences différentes, se déphasent puis se rephasent en raison de la commensurabilité de ces fréquences, produisant ainsi ces transitoires d'alignement. Ces derniers sont produits à des fractions entières de la période rotationnelle T_R , qui est inversement proportionnelle aux moments d'inertie de la molécule, et perdurent tant que les cohérences du système sont conservées. C'est ce régime d'alignement qui est utilisé tout au long de cette thèse.

Le travail de cette thèse porte principalement sur l'étude de la relaxation collisionnelle à travers l'analyse de l'évolution temporelle des transitoires d'alignement. Les premières études impliquant l'alignement moléculaire ont été réalisées dans des conditions de très faibles pressions, conditions où le système moléculaire peut-être raisonnablement considéré sans interaction avec son environnement. Pour des pression plus élevées, les interactions avec l'environnement ne pouvant plus être négligés, les effets de dissipation induits par le milieu doivent être pris en compte, en particulier les effets de relaxation liés aux collisions entre les molécules de l'échantillon moléculaire. Un premier modèle reposant sur le formalisme quantique théorique a été introduit par Ramakrishna et Seideman en 2005 [49], puis un second modèle, plus précis, car prenant en compte l'influence de l'orientation du moments angulaire rotationnel lors de collisions, a été proposé par Hartmann et Boulet en 2013 [50]. Les collisions

modifient l'amplitude des transitoires d'alignement, qui tendent à s'atténuer au cours du temps. À des pressions encore plus élevées, la relaxation collisionnelle est beaucoup plus importante, conduisant à une atténuation très rapide des transitoires d'alignement voir à leur disparition et rendant caduc leur utilisation pour l'étude de telles dynamiques collisionnelles. Cette incompatibilité d'échelle temporelle peut être contournée en employant les échos rotationnels d'alignement moléculaire au lieu des transitoires d'alignement, un phénomène découvert en 2015 par l'équipe processus femtosecondes et lasers intenses (PFL) du laboratoire ICB [51]. Cette technique permet de générer un alignement des molécules à des temps de l'ordre de quelques picosecondes, très courts devant la période rotationnelle des molécules. Le principe est de réaliser une excitation du milieu à l'aide de deux impulsions laser P_1 et P_2 co-propagatives et de même polarisation mais décalées temporellement d'un délai τ_{12} de l'ordre de quelques picosecondes. Le rephasage du paquet d'ondes rotationnel se produit alors à $2\tau_{12}$ où un pic d'alignement est observé.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire ICB dans l'équipe PFL du département photonique. Ce travail regroupe différentes études de dynamiques collisionnelles sondées à l'aide de l'alignement moléculaire, ou des échos rotationnels, lorsque l'alignement à une seule impulsion n'était pas applicable.

Le [chapitre 1](#) de cette thèse rappelle les concepts théoriques fondamentaux utiles à la compréhension de l'alignement induit par une impulsion laser femtoseconde polarisée linéairement, permettant de simuler le degré d'alignement des molécules étudiées dans les conditions expérimentales utilisées. Pour finir ce chapitre, une description est donnée du phénomène d'échos rotationnels induits par deux impulsions laser et du modèle associé.

Le [chapitre 2](#) présente le dispositif laser et le montage expérimental pompe-sonde utilisés pour la détection et la mesure de l'alignement et des échos rotationnels. La technique de détection, basée sur une détection balancée de la biréfringence photo-induite par l'impulsion pompe dans l'échantillon moléculaire et reliée à l'alignement des molécules est détaillée, tout comme les différentes cellules de gaz et les systèmes de sécurité mis en place.

Nous introduisons ensuite dans le [chapitre 3](#) deux approximations couramment utilisées lors des études de dynamique collisionnelle, à savoir, l'approximation séculaire et l'approximation markovienne. Leur limites de validité sont présentées ainsi que les implications dans le domaine temporel des régimes non-séculaire ou non-markovien. Les constantes de relaxation pour les gaz HCl et CO₂, purs et infiniment dilués dans l'hélium, sont mesurées expérimentalement, mettant en évidence les effets non séculaires et non markoviens présents aux temps très courts (<10 ps), en accord avec les modèles théoriques quantique et classique également détaillés.

Il a été démontré que l'amplitude des échos rotationnels d'alignement dépend de façon couplée de l'éclairement de la seconde pompe P_2 et du délai τ_{12} entre les deux pompes [51, 52]. Dans un schéma expérimental où les éclaircissements des impulsions laser produisant les échos rotationnels sont gardés constants, cela conduit à réduire drastiquement la plage de délai τ_{12} utilisable pour l'étude de la dissipation, sous peine d'introduire un biais de mesure lié à ce couplage. Alternativement, l'expérimentateur peut ajuster pour chaque délai τ_{12} l'éclairement optimal de P_2 correspondant afin de produire un écho d'amplitude maximale sensiblement constante sur une plus large plage de délai τ_{12} . Pour s'affranchir du côté fastidieux de cette dernière approche, le [chapitre 4](#) propose une méthode utilisant un dispositif de mise en forme programmable d'impulsion associé à un algorithme d'évolution pour créer une bi-impulsion et générer des échos, dont le délai et l'éclairement optimal sont ajustés automatiquement. Cette méthode a dans un premier temps été appliquée à un mélange de N₂O(5%)–He(95%) à basse pression pour obtenir un écho constant sur une large plage de délai τ_{12} avant d'être ensuite utilisée pour sonder la dynamique collisionnelle du même mélange à haute pression et en extraire sa constante de relaxation.

Enfin, le [chapitre 5](#) aborde l'alignement d'une molécule très asymétrique : l'acétone. Du fait de sa large asymétrie, cette molécule présente un spectre rotationnel très irrégulier et est donc plus difficile à aligner en régime post-impulsionnel qu'une molécule linéaire. La production d'un alignement moléculaire significatif pour de telles molécules asymétriques constitue toujours un réel défi pour la communauté. À ce problème lié à la nature de la molécule, s'ajoute celui de la relaxation collisionnelle, qui contribue également à la réduction de l'amplitude des transitoires. Cette dernière limitation a été surmontée par l'utilisation des échos rotationnels qui permettent une amélioration du degré d'alignement.

ment produit expérimentalement.

Chapitre 1

Théorie : alignement moléculaire et échos rotationnels

Nous introduisons dans ce premier chapitre les modèles théoriques relatifs à l'alignement moléculaire et aux échos rotationnels induits par impulsion laser. L'alignement moléculaire traduit le confinement des axes des molécules, suite à l'application d'une impulsion laser femtoseconde dénommée pompe, selon une direction du laboratoire définie par la direction de polarisation du champ laser, ici linéaire selon l'axe z . Ce chapitre est structuré en deux parties distinctes. La première est consacrée au modèle d'alignement moléculaire dit « standard », où les molécules sont alignées à l'aide d'une impulsion laser unique. Nous étudions dans un premier temps le mouvement rotationnel d'une molécule isolée, puis son interaction avec le champ laser. Nous définissons ensuite l'observable utilisée pour quantifier le degré d'alignement des molécules. La seconde partie de ce chapitre aborde le phénomène d'échos rotationnels, leur dynamique et leur dépendance par rapport aux paramètres expérimentaux.

1.1 Alignement moléculaire

1.1.1 Repères moléculaire et du laboratoire

Avant de décrire l'évolution du paquet d'onde créé par l'impulsion laser nous définissons les repères utilisés. Le repère noté $[X, Y, Z]$ est choisi comme repère moléculaire (lié à la molécule étudiée) et $[x, y, z]$ celui du laboratoire. Le passage du repère moléculaire à celui du laboratoire dépend donc de l'orientation de la molécule et se fait en utilisant la matrice de passage R :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad (1.1)$$

R ayant pour expression [53] :

$$R = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \theta \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & -\cos \varphi \cos \theta \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \varphi \cos \theta \cos \chi + \sin \chi \cos \varphi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \chi + \cos \varphi \cos \chi & \sin \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (1.2)$$

où χ , φ et θ correspondent aux angles d'Euler représentés sur la [figure 1.1](#). Le repère moléculaire choisi correspond au repère d'inertie, dans lequel le moment d'inertie est un tenseur de rang 2 diagonal exprimé par :

$$I = \begin{pmatrix} I_X & 0 & 0 \\ 0 & I_Y & 0 \\ 0 & 0 & I_Z \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

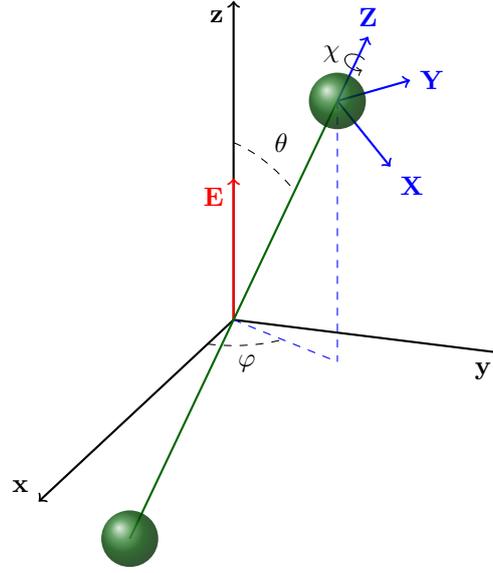


FIGURE 1.1 – Représentation du repère moléculaire par rapport au repère du laboratoire en fonction de l'orientation de la molécule et des angles d'Euler (θ, φ, χ) .

1.1.2 Description du Hamiltonien

En mécanique quantique, l'évolution d'un système moléculaire soumis à une impulsion laser est décrite par le Hamiltonien dépendant du temps :

$$H(t) = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1.4)$$

où H_0 représente le Hamiltonien non perturbé indépendant du temps, soit l'énergie d'une molécule isolée, tandis que H_{int} décrit l'interaction des molécules avec le champ laser. Nous étudions dans un premier temps les états propres rotationnels de la molécule avant de s'intéresser à son évolution lorsqu'elle est soumise à une impulsion laser ultra courte.

1.1.2.1 Hamiltonien rotationnel

Nous définissons tout d'abord l'état initial de la molécule avant son interaction avec l'impulsion laser. La fréquence de cette dernière étant non résonnante vis à vis des fréquences d'excitation vibrationnelle et électronique, nous limiterons notre étude au mouvement de rotation de la molécule perturbé par le champ laser. Dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, le Hamiltonien rotationnel $H_0 = H_{\text{rot}}$ peut être exprimé comme suit :

$$H_{\text{rot}} = \sum_{\alpha=X,Y,Z} B_{\alpha} J_{\alpha}^2, \quad (1.5)$$

avec J_{α} les nombres quantiques associés aux différentes composantes du moment angulaire J et B_{α} les constantes de rotation définies par $B_{\alpha} = h(8\pi^2 c I_{\alpha})^{-1}$. Nous restreignons pour le moment notre analyse aux molécules linéaires, pour lesquelles $B_X = B_Y$ et $B_Z = 0$. Si le terme de distorsion centrifuge D est pris en compte, nous obtenons un Hamiltonien rotationnel de la forme :

$$H_{\text{rot}} = B J^2 - D J^4. \quad (1.6)$$

Pour une molécule isolée, les états propres $|\Psi\rangle$ et les énergies propres E_{rot} peuvent être déterminés en résolvant l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$H_{\text{rot}} |\Psi\rangle = E_{\text{rot}} |\Psi\rangle. \quad (1.7)$$

Les opérateurs, $J^2 = J_X^2 + J_Y^2 + J_Z^2$ et J_z commutent et possèdent donc une base commune de vecteurs propres. Pour les molécules linéaires, cette base est constituée des harmoniques sphériques $|Y_J^M(\theta, \phi)\rangle$, simplifiées $|J, M\rangle$ où M correspond à J_z , la projection de J sur l'axe z . Dans cette base, les énergies rotationnelles sont exprimées par :

$$E_{\text{rot}}(J) = hcBJ(J+1), \quad (1.8)$$

où chaque niveau d'énergie est dégénéré en $2J+1$ niveaux magnétiques ($-J < M < J$).

1.1.2.2 Hamiltonien d'interaction

Après avoir décrit le Hamiltonien rotationnel de la molécule isolée dans la section précédente, nous nous intéressons ici à son interaction avec une impulsion laser femtoseconde. Le champ électrique $E(t)$ de l'impulsion laser linéairement polarisée selon z est noté :

$$E(t) = \mathcal{E}(t) \cos(\omega t) z, \quad (1.9)$$

où $\mathcal{E}(t)$ représente l'enveloppe gaussienne lentement variable et ω la pulsation de la porteuse. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, le Hamiltonien d'interaction s'exprime comme suit :

$$H_{\text{int}} = - \int_0^E \vec{\mu} \cdot d\vec{E}. \quad (1.10)$$

On peut décomposer $\vec{\mu}$ de la manière suivante :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E}(t), \quad (1.11)$$

avec $\vec{\mu}_0$ le moment dipolaire permanent et α le tenseur de polarisabilité moléculaire au premier ordre, exprimé dans le repère du laboratoire. Les termes d'ordres supérieurs sont négligés dans le cadre de cette thèse. Ainsi, le Hamiltonien d'interaction est donné par :

$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2} \vec{E}(t) \cdot \alpha \cdot \vec{E}(t). \quad (1.12)$$

Comme mentionné précédemment, nous nous situons dans l'approximation de l'enveloppe lentement variable, ce qui signifie que l'on suppose que l'impulsion a une durée bien plus longue que sa période optique, permettant ainsi de moyenniser l'interaction sur la période optique, ce qui revient à poser :

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{4} \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \alpha \cdot \vec{\mathcal{E}}(t), \quad (1.13)$$

où le terme en $\vec{\mu}_0$ peut être négligé dans le cas d'une excitation laser non résonnante. Il est maintenant possible d'exprimer le tenseur de polarisabilité dans le repère du laboratoire. Dans le repère moléculaire, α' s'écrit :

$$\alpha' = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (1.14)$$

où α_{\perp} et α_{\parallel} sont les polarisabilités perpendiculaire et parallèle à l'axe moléculaire. Il est alors aisé d'exprimer α dans le référentiel laboratoire en utilisant la matrice de rotation R introduite en début de ce chapitre que l'on simplifie ici par :

$$R = \begin{pmatrix} C_{Xx} & C_{Xy} & C_{Xz} \\ C_{Yx} & C_{Yy} & C_{Yz} \\ C_{Zx} & C_{Zy} & C_{Zz} \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Nous obtenons :

$$\alpha = R\alpha'R^{-1}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} C_{Xx}^2\alpha_{\perp} + C_{Xy}^2\alpha_{\perp} + C_{Xz}^2\alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & C_{Yx}^2\alpha_{\perp} + C_{Yy}^2\alpha_{\perp} + C_{Yz}^2\alpha_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & C_{Zx}^2\alpha_{\perp} + C_{Zy}^2\alpha_{\perp} + C_{Zz}^2\alpha_{\parallel} \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$
(1.16)

Le champ laser étant polarisé selon l'axe z , seul α_{zz} intervient dans le calcul du Hamiltonien d'interaction tel que :

$$\alpha_{zz} = C_{Zx}^2\alpha_{\perp} + C_{Zy}^2\alpha_{\perp} + C_{Zz}^2\alpha_{\parallel}.$$
(1.17)

En utilisant la relation de fermeture $\sum C_{Ii}C_{Jj} = 1$, avec $I, J = X, Y, Z$ et $i, j = x, y, z$, on obtient :

$$\alpha_{zz} = (1 - C_{Zz}^2)\alpha_{\perp} + C_{Zz}^2\alpha_{\parallel}$$

$$\alpha_{zz} = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})C_{Zz}^2 + \alpha_{\perp}.$$
(1.18)

Nous savons que $C_{Zz} = \cos\theta$ et on pose $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel} = \Delta\alpha$ qui représente l'anisotropie de polarisabilité. On en déduit :

$$\alpha_{zz} = \Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_{\perp}.$$
(1.19)

Finalement, pour un champ laser polarisé linéairement selon l'axe z , le Hamiltonien d'interaction est décrit :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}^2(t)\alpha_{zz} = -\frac{1}{4}\mathcal{E}^2(t)(\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_{\perp}),$$
(1.20)

où θ représente l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de polarisation du champ. Le Hamiltonien total peut alors s'exprimer par :

$$H(t) = BJ^2 - DJ^4 - \frac{1}{4}\mathcal{E}^2(t)(\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_{\perp}).$$
(1.21)

1.1.3 Quantification de l'alignement

1.1.3.1 L'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$

En régime post-impulsionnel, la dynamique temporelle du système est décrite par l'équation de Schrödinger dépendante du temps [54] :

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = \hat{\mathbf{H}}\Psi(t),$$
(1.22)

Ψ étant le vecteur propre du système. On considère tout d'abord la molécule dans un état rotationnel initial $|J_0, M_0\rangle$. L'interaction avec le champ laser induit des transitions Raman en cascade, créant une superposition cohérente d'états rotationnels. Pour une molécule linéaire, les transitions Raman obéissent aux règles de sélection $\Delta J = \pm 2$ et $\Delta M = 0$, seules ces transitions seront donc permises après interaction, comme présenté sur la [figure 1.2](#). Le paquet d'onde $|\Psi(t)^{J_0, M_0}\rangle$ ainsi créé peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'états propres :

$$|\Psi(t)^{J_0, M_0}\rangle = \sum_J C_J^{J_0, M_0}(t) |J, M_0\rangle \exp\left(-i\left(\frac{E_J t}{\hbar} + \theta_J\right)\right),$$
(1.23)

où $C_J^{J_0, M_0}$ sont les solutions dépendantes du temps de l'équation de Schrödinger, soit les amplitudes de probabilité de trouver la molécule dans un état rotationnel J , et E_J l'énergie de cet état.

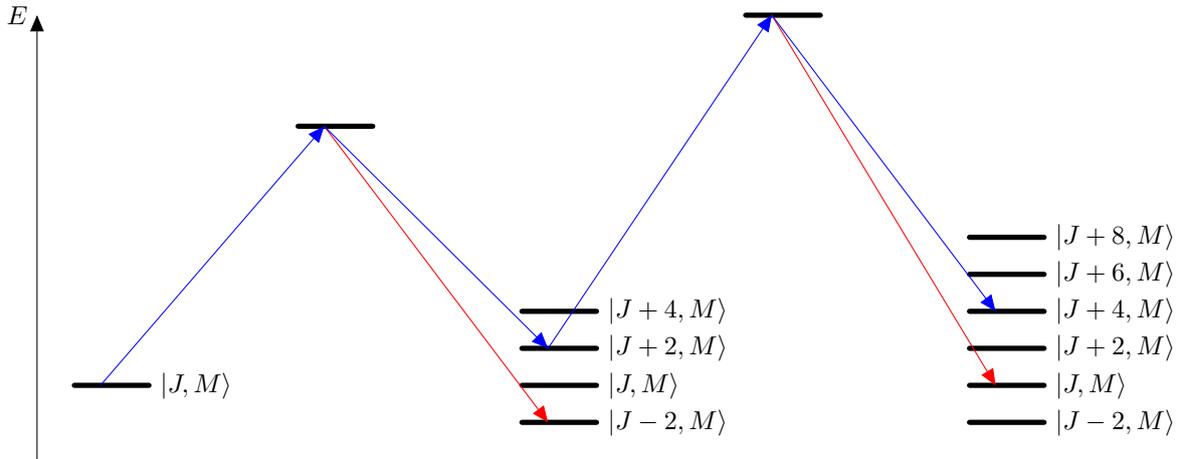


FIGURE 1.2 – Transitions Raman non résonnantes induites par une impulsion laser femtoseconde polarisée linéairement.

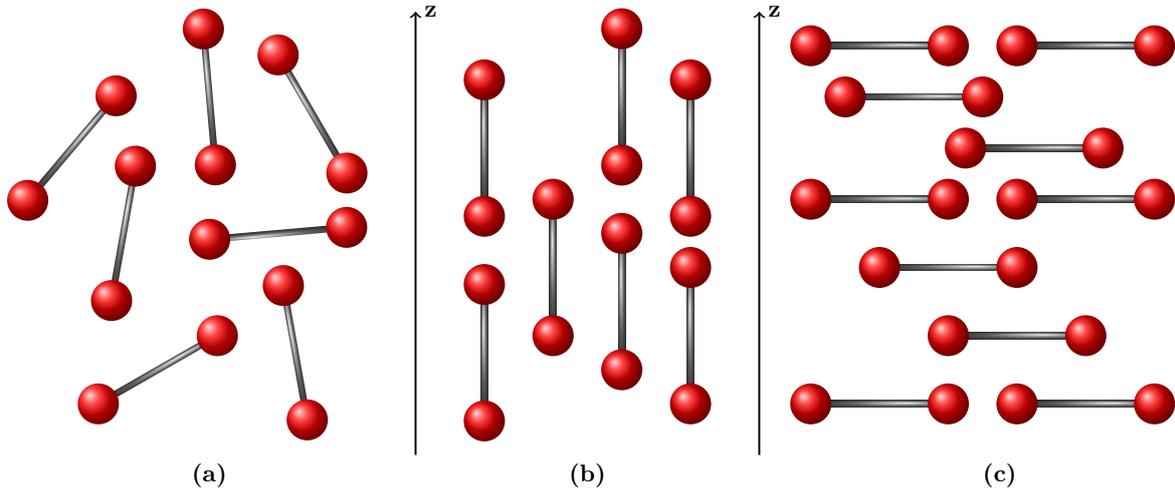


FIGURE 1.3 – (a) Milieu isotrope. (b) Alignement transitoire. (c) Délocalisation planaire.

Le degré d'alignement d'une molécule après l'impulsion laser est quantifié par la valeur moyenne de l'observable $\cos^2 \theta$, définie :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2 \theta | \Psi(t) \rangle . \tag{1.24}$$

La valeur que prend $\langle \cos^2 \theta \rangle$ définit l'état d'alignement des molécules. Lorsque le milieu est dit isotrope, c'est à dire que les molécules sont distribuées uniformément dans les 3 directions de l'espace, il est aisé de montrer que $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$. Le degré d'alignement des molécules se traduit ainsi comme étant l'écartement des valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ par rapport à la valeur $\frac{1}{3}$. Si $\langle \cos^2 \theta \rangle < \frac{1}{3}$, on assiste à ce que l'on appelle une délocalisation planaire, c'est à dire que les molécules sont délocalisées dans un plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du champ z . À l'inverse, si $\langle \cos^2 \theta \rangle > \frac{1}{3}$, on observe un alignement des molécules selon l'axe z , comme représenté sur la [figure 1.3](#). À partir de l'[équation 1.24](#) il est possible

de calculer la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ d'une molécule dans un état initial $|J_0, M_0\rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) &= \sum_J c_J^{*J_0, M_0} \exp\left(i\left(\frac{E_J t}{\hbar} + \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) c_J^{J_0, M_0} \exp\left(-i\left(\frac{E_J t}{\hbar} + \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) \\
&\quad \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle \\
&+ \sum_J c_J^{*J_0, M_0} \exp\left(i\left(\frac{E_J t}{\hbar} + \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) c_{J-2}^{J_0, M_0} \exp\left(-i\left(\frac{E_{J-2} t}{\hbar} + \theta_{J-2}^{J_0, M_0}\right)\right) \\
&\quad \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J-2, M_0 \rangle \\
&+ \sum_J c_J^{*J_0, M_0} \exp\left(i\left(\frac{E_J t}{\hbar} + \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) c_{J+2}^{J_0, M_0} \exp\left(-i\left(\frac{E_{J+2} t}{\hbar} + \theta_{J+2}^{J_0, M_0}\right)\right) \\
&\quad \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J+2, M_0 \rangle .
\end{aligned} \tag{1.25}$$

En sommant sur toutes les valeurs de J , alors les transitions de J à $J+2$ sont équivalentes aux transitions de J à $J-2$, qui correspondent aux règles de sélection des transitions Raman, et on peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) &= \sum_J |c_J^{J_0, M_0}|^2 \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle \\
&+ \sum_J |c_{J+2}^{J_0, M_0} c_J^{J_0, M_0}| \langle J+2, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle \\
&\times \left[\exp\left(i\left(\frac{(E_{J+2} - E_J)t}{\hbar} + \theta_{J+2}^{J_0, M_0} - \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) \right] \\
&+ \exp\left(-i\left(\frac{(E_{J+2} - E_J)t}{\hbar} + \theta_{J+2}^{J_0, M_0} - \theta_J^{J_0, M_0}\right)\right) ,
\end{aligned} \tag{1.26}$$

où $E_{J+2} - E_J = \hbar\omega_{J, J+2}$ représente la différence d'énergie entre deux niveaux, avec le terme $\omega_{J, J+2}$ correspondant aux fréquences d'excitation Raman de la pompe créées par l'impulsion d'alignement. La différence de phase $\theta_{J+2}^{J_0, M_0} - \theta_J^{J_0, M_0}$ entre les états J et $J+2$ est notée $\Delta\theta_{J, J+2}^{J_0, M_0}$. Nous posons $a_{J_0, M_0} = \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle$ et $b_{J_0, M_0} = \langle J+2, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle$, ce qui simplifie l'équation 1.26 en :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) = \sum_J a_{J_0, M_0} |c_J|^2 + \sum_J 2b_{J_0, M_0} |c_J c_{J+2}^*| \times \cos\left(\omega_{J, J+2} t + \Delta\theta_{J, J+2}^{J_0, M_0}\right) . \tag{1.27}$$

Les termes $a_{J, M}$ et $b_{J, M}$ correspondent aux éléments de matrice de l'opérateur $\langle \cos^2 \theta \rangle$ associés respectivement aux transitions $\Delta J = 0$ et $\Delta J = \pm 2$ qui, lorsqu'exprimés dans la base des harmoniques sphériques, s'écrivent [26] :

$$\begin{aligned}
a_{J, M} &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)} , \\
b_{J, M} &= \frac{1}{2J+3} \times \sqrt{\frac{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}{(2J+5)(2J+1)}} .
\end{aligned} \tag{1.28}$$

Le premier terme de l'équation 1.27 ne dépend pas du temps et correspond au terme de populations du système, responsable de ce que l'on appelle l'alignement « permanent ». Ce phénomène est explicité dans la suite de cette thèse. Le second terme quant à lui, appelé terme de cohérences, est responsable de l'apparition de transitoires d'alignement. Pour des éclaircissements modérés $\Delta\theta_{J, J+2}^{J_0, M_0} = \pm \frac{\pi}{2}$ [55], l'équation 1.27 peut se simplifier :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) \propto \sum_{J=0}^{\infty} \sin(\omega_{J, J+2} t) . \tag{1.29}$$

Jusqu'ici, nous avons considéré une molécule unique dans son état initial $|J_0, M_0\rangle$, ce qui ne correspond pas réellement aux conditions expérimentales. Il faut en effet considérer le système moléculaire comme

un ensemble statistique de molécules et donc prendre en compte tous les états rotationnels initialement peuplés. Le paquet d'onde créé par une impulsion femtoseconde s'écrit donc comme la somme de tous les paquets d'onde résultants de chaque état rotationnel initialement peuplé :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0} (t), \quad (1.30)$$

où ρ_{J_0} correspond à la population initiale du niveau rotationnel J_0 , donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour des molécules linéaires, cette population s'exprime [56] :

$$\rho_{J_0} = \frac{g_J(2J+1) \exp\left(\frac{-E_{rot}}{k_B T}\right)}{\sum_{J=0}^{\infty} g_J(2J+1) \exp\left(\frac{-E_{rot}}{k_B T}\right)}, \quad (1.31)$$

avec k_B est la constante de Boltzmann et g_J la dégénérescence de spin nucléaire des niveaux J [56].

1.1.3.2 Apparition des transitoires d'alignement

Nous nous intéressons ici à la formation des transitoires d'alignement. La molécule de CO_2 est choisie comme exemple. Comme défini plus haut, les valeurs propres de l'Hamiltonien rotationnel pour une molécule linéaire s'écrivent $E_J = BJ(J+1)hc$. Pour pouvoir déterminer les périodes d'apparition des transitoires d'alignement, il faut calculer les différences entre les énergies de 2 états $|J, M_0\rangle$:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+2} - E_J \\ \Delta E &= Bhc((J+2)(J+3) - (J(J+1))) \\ \Delta E &= Bhc(J^2 + 3J + 2J + 6 - J^2 - J) \\ \Delta E &= 2Bhc(2J + 3). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Nous obtenons alors d'après l'équation 1.29 :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle (t) &\propto \sum_{J=0}^{\infty} \sin(\omega_{J, J+2} t) \\ \langle \cos^2 \theta \rangle (t) &\propto \sum_{J=0}^{\infty} \sin(4\pi Bc 2Jt + 12\pi Bct) \\ \langle \cos^2 \theta \rangle (t) &\propto \cos(12\pi Bct) \sum_{J=0}^{\infty} \sin(8\pi Bc Jt) + \sin(12\pi Bct) \sum_{J=0}^{\infty} \cos(8\pi Bc Jt). \end{aligned} \quad (1.33)$$

Les termes $\cos(12\pi Bct)$ et $\sin(12\pi Bct)$ sont des termes constants qui ne dépendent pas de J . Pour obtenir la période de rephasage T_R , les valeurs de t pour lesquelles les termes de l'équation 1.33 varient de 2π sont calculées. On trouve facilement que $t = \frac{1}{6Bc}$ et $t = \frac{1}{4BcJ}$, et la plus grande période commune, correspondant à T_R , est donc :

$$T_R = \frac{1}{2Bc}, \quad (1.34)$$

qui correspond à un rephasage périodique du paquet d'onde. Nous nous intéressons à présent aux rephasages aux temps $\frac{T_R}{2}$ et $\frac{T_R}{4}$. Pour $t = \frac{T_R}{2}$ nous avons $t = \frac{1}{4Bc}$, et en posant $J = 1$ nous obtenons :

- $\cos(12\pi Bc \times \frac{1}{4Bc}) = \cos(3\pi) = -1$,
- $\sin(8\pi Bc \times \frac{1}{4Bc}) = 0$,
- $\sin(12\pi Bc \times \frac{1}{4Bc}) = 0$,
- $\cos(8\pi Bc \times \frac{1}{4Bc}) = 1$.

Les sommes de sinus sont nulles au temps $t = \frac{1}{4Bc}$, mais leur contribution pour des temps légèrement supérieurs ou légèrement inférieurs ne l'est pas. C'est pourquoi on obtient bien un transitoire à $\frac{T_R}{2}$,

comme représenté [figure 1.4](#), où la somme de sinus du premier terme a une contribution négative avant $t = \frac{1}{4Bc}$ et positive après, alors que le sinus du deuxième terme a une contribution positive avant $t = \frac{1}{4Bc}$ et négative ensuite. On s'intéresse à présent au temps $t = \frac{1}{8Bc}$ soit $t = \frac{T_R}{4}$. Les rephasages au quart de période n'apparaissent que pour des molécules symétriques pour lesquelles les niveaux J pairs et impairs, différemment peuplés, n'interagissent pas entre eux. On peut ainsi considérer que ces gaz moléculaires se comportent comme un mélange de deux ensembles J pairs et J impairs. Pour les niveaux pairs, on pose $J' = 2J$ avec $J = 1, 2, 3, 4, \dots$, donc $t = \frac{1}{8BcJ'}$, ce qui donne :

- $\cos(12\pi Bc \times \frac{1}{8BcJ'}) = \cos(\frac{3\pi}{2}) = 0$,
- $\sin(8\pi Bc \times \frac{1}{8BcJ'}) = 0$,
- $\sin(12\pi Bc \times \frac{1}{8BcJ'}) = -1$,
- $\cos(8\pi Bc \times \frac{1}{8BcJ'}) = -1$.

Le deuxième terme de l'équation 1.33 devient non nul à $t = \frac{1}{8BcJ'}$ contrairement au premier terme. Cependant, de manière similaire au calcul des transitoires à $\frac{T_R}{2}$, les termes cosinus et sinus apportent une contribution non nulle pour des temps légèrement supérieurs et inférieurs à $t = \frac{1}{8BcJ'}$. Ainsi, les deux termes de l'équation 1.33 contribuent à l'apparition du transitoire d'alignement. En résumé, on observe des transitoires d'alignement correspondant à un rephasage total du paquet d'onde à T_R et des rephasages partiels à $\frac{T_R}{2}$ et $\frac{T_R}{4}$ comme illustré sur la [figure 1.4](#). La ligne de base surélevée que l'on peut

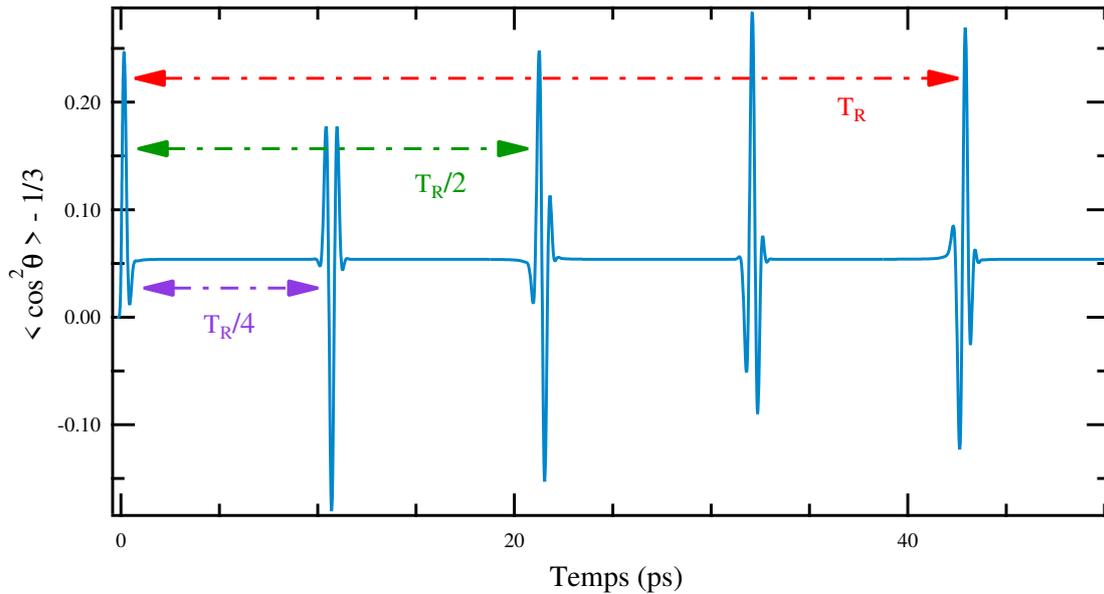


FIGURE 1.4 – Simulation numérique du signal d'alignement transitoire sur une molécule de CO_2 , pour une température $T=300$ K et un éclairciment $I=80$ TW/cm².

observer entre deux transitoires correspond à l'alignement permanent, qui signifie que la distribution angulaire n'est pas isotrope en dehors des transitoires d'alignement. Ceci est lié au fait que le paquet d'ondes rotationnel excité par la pompe polarisée linéairement est constitué d'états rotationnels dont la projection M du moment angulaire J sur l'axe de quantification est faible en moyenne par rapport à J ($M < J$). L'axe de la molécule aura donc tendance à rester en permanence légèrement selon l'axe du champ en dehors des transitoires d'alignement.

1.1.4 Cas des molécules asymétriques

Le [chapitre 5](#) sera consacré à l'alignement de la molécule d'acétone, qui fait partie de la famille des toupies asymétriques pour lesquelles les Hamiltoniens rotationnel et d'interaction sont différents de ceux décrits jusqu'à présent. Si pour les molécules linéaires $I_X = I_Y$ et $I_Z = 0$, ce n'est pas le cas pour

les molécules asymétriques où tous les moments d'inertie de la molécule sont différents $I_Y > I_X > I_Z$. Le Hamiltonien rotationnel s'écrit alors :

$$H_{\text{rot}} = B_X J_X^2 + B_Y J_Y^2 + B_Z J_Z^2. \quad (1.35)$$

Concernant le Hamiltonien d'interaction, les molécules asymétriques ayant une structure énergétique plus complexe, les fonctions propres moléculaires ne sont pas les harmoniques sphériques $|Y_J^M(\theta, \phi)\rangle$ mais les fonctions rotationnelles $|J, K, M\rangle$, avec K la projection de J sur l'axe moléculaire Z . Les molécules asymétriques obéissent aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta K = 0, \pm 2$ et $\Delta M = 0$. La molécule d'acétone appartient au groupe moléculaire C_{2v} , donc son tenseur de polarisabilité reste diagonal :

$$\alpha' = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (1.36)$$

Le champ électrique est toujours polarisé linéairement selon l'axe z , le Hamiltonien d'interaction s'écrit alors [46] :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\varepsilon^2 [\sin^2 \theta (\alpha_{XX} \cos^2 \varphi + \alpha_{YY} \sin^2 \varphi) + \alpha_{ZZ} \cos^2 \theta]. \quad (1.37)$$

1.1.5 Alignement en milieu dissipatif

Jusqu'à présent notre étude s'est centrée sur le cas de molécules isolées. Cependant, dans les conditions expérimentales, les molécules interagissent avec leur environnement, il est ainsi essentiel de prendre en compte les collisions qu'elles subissent les unes avec les autres. Ces collisions induisent progressivement un retour à l'équilibre thermodynamique des molécules, entraînant ainsi une diminution des amplitudes des transitoires d'alignement et de l'alignement permanent. En effet les collisions modifient la vitesse de rotation des molécules, et les cohérences, responsables de l'apparition des transitoires, ne sont plus en phase et ne contribuent plus à l'alignement transitoire. La mesure de la décroissance de ces transitoires permet d'extraire la constante de relaxation, propre à chaque ensemble moléculaire, qui décrit la vitesse à laquelle l'alignement moléculaire s'estompe. Tous les systèmes ouverts en contact avec un environnement extérieur sont sujets à ces effets dissipatifs, il est donc fondamental de pouvoir proposer un modèle théorique précis des processus mis en jeu pour les simulations numériques. Une description détaillée des modèles classique et quantique utilisés pour simuler la relaxation collisionnelle d'un système moléculaire est présentée dans le [chapitre 3](#).

1.2 Échos rotationnels d'alignement

Lorsque la relaxation collisionnelle mentionnée précédemment devient importante, à haute pression par exemple, et qu'il n'est plus possible d'observer plusieurs transitoires d'amplitude suffisante, il devient impossible de mesurer la constante de relaxation d'un gaz par cette méthode. Les échos rotationnels d'alignement moléculaire offrent alors une approche permettant d'explorer la dynamique collisionnelle à des échelles de temps très courtes. Le phénomène d'écho est bien connu en physique depuis la découverte des échos de spin pour la résonance magnétique par Hahn [57] en 1950 et ont depuis été observés dans divers domaines de la physique [58-64]. Dans cette thèse, notre intérêt se porte sur les échos rotationnels d'alignement moléculaire, découverts en 2015 par l'équipe PFL [51]. Le principe est le suivant. Une première impulsion non résonnante P_1 aligne les molécules à $t = 0$ le long de sa direction de polarisation. Plutôt que d'attendre le rephasage naturel des molécules, une seconde impulsion P_2 est appliquée au système à un délai τ_{12} de P_1 , ce qui induit un rephasage des molécules et la création d'un écho à $2\tau_{12}$. Ce processus est illustré sur la [figure 1.5](#). Les échos représentent ainsi un outil très performant dans l'étude de la dynamique de systèmes moléculaires, en particulier afin de sonder ceux-ci à des temps courts [51, 65] vis-à-vis du premier transitoire d'alignement induit par une impulsion unique. Les échos d'alignement rotationnel ont ainsi été mis à profit récemment par l'équipe PFL afin de mesurer la dissipation d'un gaz moléculaire à haute pression [52]. En effet, l'étude de la

relaxation du signal d'alignement produit par une impulsion unique permet de caractériser la dynamique collisionnelle d'un gaz à pression modérée, mais ne peut plus être utilisée lorsque le temps de dissipation est plus court que le temps de rephasage du paquet d'onde, fixé par la constante d'inertie de la molécule. Les échos pouvant être produits bien avant ce temps de rephasage T_R , on peut les utiliser afin d'étudier la dissipation induite par les collisions dans un gaz à haute densité. Ils ont également été mis à profit afin d'observer des effets non séculaires dans la relaxation des molécules N_2O alignées [66].

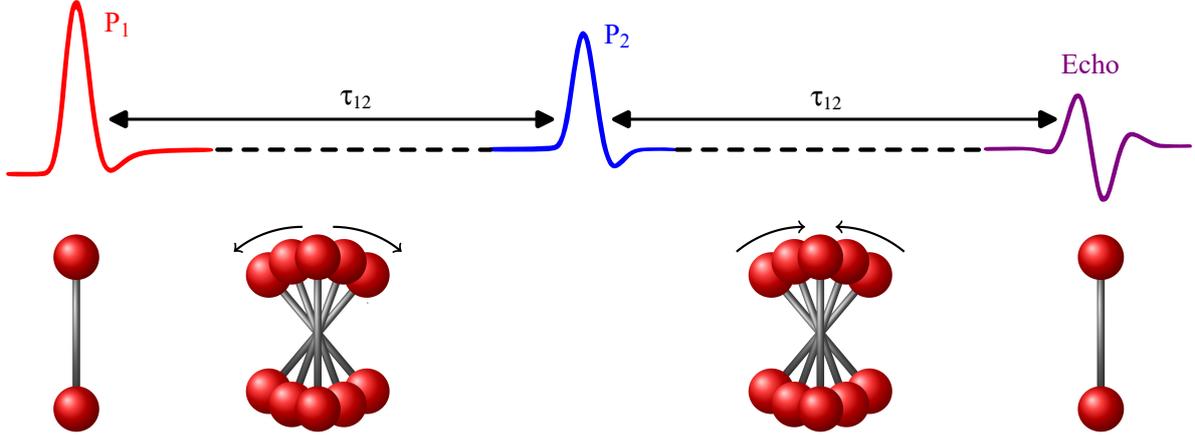


FIGURE 1.5 – Formation d'un écho rotationnel suite aux deux impulsions pompes P_1 et P_2 .

Pour décrire rapidement le phénomène d'écho rotationnel, nous considérons tout d'abord un modèle 2D de rotors moléculaires uniformément dispersés selon θ et qui présentent une distribution gaussienne de ses vitesses angulaires $f(\theta_0, \omega_0)$ [51] :

$$f(\theta_0, \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\omega_0^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.38)$$

comme illustré sur la figure 1.6 (a), où l'angle θ_0 et la vitesse angulaire ω_0 correspondent aux conditions initiales. À $t = 0$, l'impulsion laser P_1 excite le système, et l'angle θ d'un rotor et sa vitesse angulaire ω deviennent [51] :

$$\theta = \theta_0 + \omega t, \quad \omega = \omega_0 - \Omega \sin(\theta_0), \quad (1.39)$$

avec $\Omega/\sigma = 1$ proportionnel à l'éclairement de l'impulsion pompe. Après la première impulsion, la distribution angulaire peut s'écrire :

$$f(\omega, \theta, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{[\omega - \Omega \sin(\omega t - \theta)]^2}{2\sigma^2}\right). \quad (1.40)$$

Celle-ci décrit un repliement de la distribution initiale au cours du temps t , visible sur la figure 1.6 (b), qui conduit à l'orientation des molécules selon $\theta = 0$. Lorsque cette orientation disparaît, la distribution des vitesses angulaires se développe en de nombreux filaments, illustré sur la figure 1.6 (c). Le nombre de ces filaments augmente au cours du temps, et leur largeur diminue pour maintenir constant le volume de l'espace des phases. Tous les filaments ont finalement tendance à devenir presque horizontaux et uniformes en densité, et chaque filament est donc assez similaire à la distribution uniforme initiale, séparés les uns des autres par $2\pi/t$.

À $t = \tau_{12}$, le système est soumis à la seconde impulsion laser, P_2 . Chaque filament se replie donc de la même manière que la figure 1.6 (b) et à $t \sim \tau_{12}$ après la seconde impulsion, les filaments s'accroissent près de $\theta = 0$ ce qui conduit à l'apparition d'un écho, visible sur la figure 1.7 (a). La figure 1.7 (b) montre l'orientation selon $\theta = \pi$ qui survient quelques temps après l'écho d'orientation précédent et qui correspond à l'écho d'anti-orientation. Des échos d'ordres supérieurs sont également formés à $n\tau_{12}$, avec n entier.

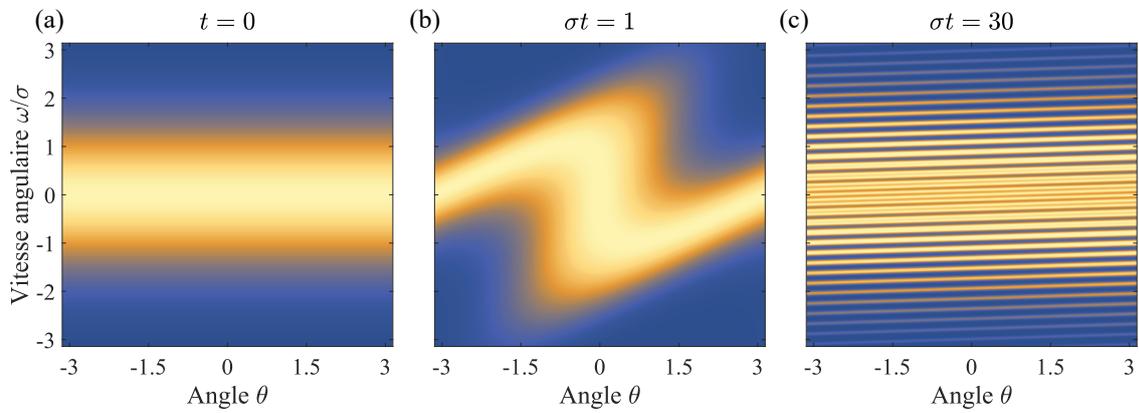


FIGURE 1.6 – (a) Distribution gaussienne initiale des vitesses angulaires. (b) Orientation des molécules consécutive à l'application de la première impulsion P_1 . (c) Filamentation de la distribution des vitesses angulaires.

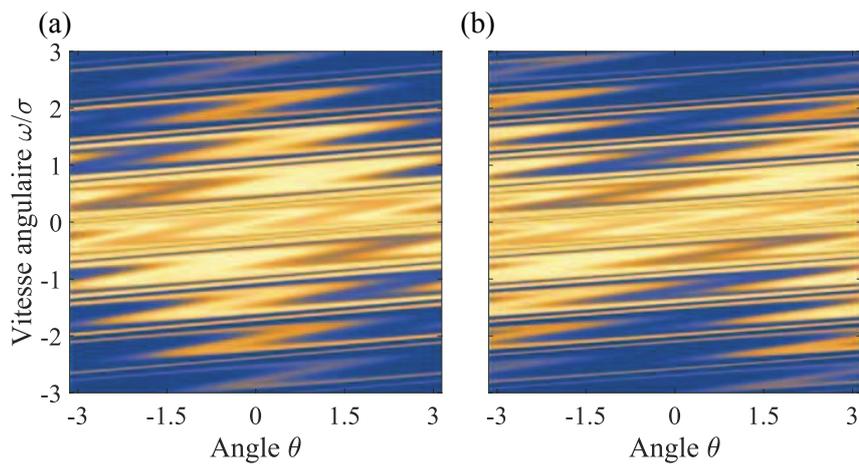


FIGURE 1.7 – Formation de l'écho dans l'espace de phase filamenté à un temps $t \approx \tau_{12}$ après la seconde impulsion P_2 . (a) Écho d'orientation. (b) Écho d'anti-orientation apparaissant peu après l'écho d'orientation.

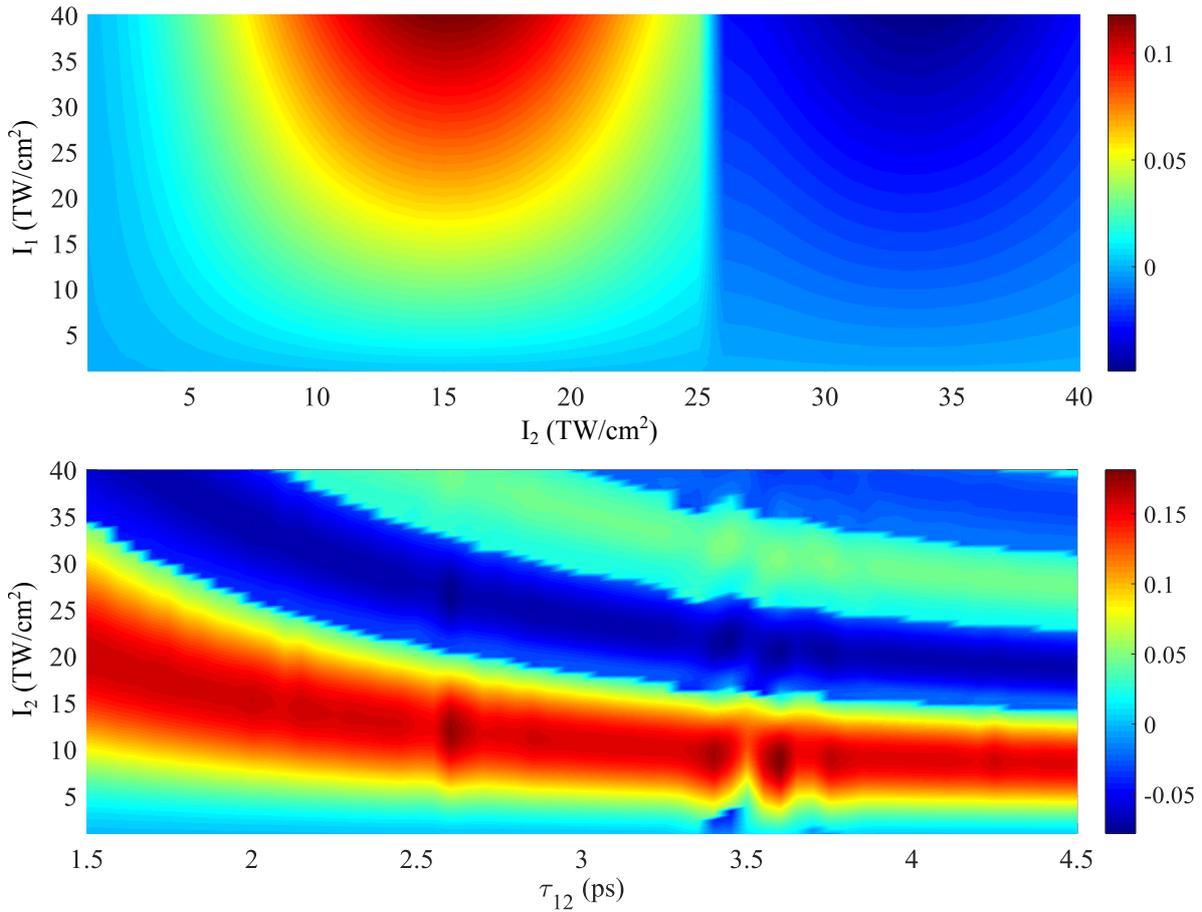


FIGURE 1.8 – (a) Dépendance en éclairement de P_1 du signal d'écho pour un éclairement de P_2 fixe à $\tau_{12} = 2$ ps. (b) Amplitude du signal d'écho sur CO₂ pur pour un éclairement de P_1 fixé à 60 TW/cm². Pour ces deux figures la température est de 300 K.

L'écho se manifeste de manière plus intense si le délai τ_{12} entre les deux impulsions pompe coïncide avec le temps nécessaire à chaque filament pour être orienté selon $\theta = 0$, ce qui signifie qu'il existe un éclairement optimal de la deuxième impulsion P_2 qui maximise le signal d'écho pour un délai τ_{12} donné [52, 67]. La figure 1.8 présente des simulations du signal d'écho de CO₂ pur sans collisions. On constate que l'amplitude du signal d'écho est linéaire avec l'éclairement de la première pompe P_1 . Ce n'est en revanche pas le cas pour l'éclairement de P_2 , la valeur de celui-ci qui optimise l'amplitude de l'écho dépend du délai τ_{12} [voir figure 1.8 (b)], et l'on remarque qu'il faut d'autant plus augmenter P_2 que τ_{12} est court ($< 1,5$ ps). Pour CO₂ pur, il existe néanmoins une plage de τ_{12} entre 1,5 et 4,8 ps pour laquelle l'éclairement optimal de P_2 reste quasiment constant autour de 13 TW/cm², à $\pm 4\%$ (à l'exception de $\tau_{12} = 3,6$ ps, où la perturbation observée est due à l'écho imaginaire [68, 69], ce qui permet de produire un écho d'amplitude relativement constant avec une variation de moins de 10%.

Si les échos permettent de sonder la dynamique collisionnelle de systèmes à des temps courts lorsque la pression est élevée, il est néanmoins nécessaire de prendre en compte cette dépendance par rapport à l'éclairement de P_2 lors d'expériences où la constante de relaxation est obtenue en fonction du temps, dépendance qui varie en fonction du gaz étudié. Pour s'en affranchir, il est possible de mesurer la constante de relaxation en fonction de la densité, processus utilisé dans les chapitre 3 et chapitre 5. Pour des mesures en fonction du temps, il peut dans certains cas être nécessaire d'optimiser l'éclairement optimal de P_2 pour chaque délai τ_{12} ce qui peut s'avérer fastidieux. Le chapitre 4 propose une méthode visant à optimiser automatiquement l'éclairement de P_2 à chaque délai en utilisant un algorithme d'évolution.

1.3 Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons tout d'abord introduit le modèle théorique de l'alignement de molécules linéaires et asymétriques dans le régime post-impulsionnel. Nous avons montré qu'une impulsion laser non résonnante crée un paquet d'onde rotationnel qui évolue librement au cours du temps après extinction de celle-ci, et que le rephasage des cohérences génère l'apparition de transitoires d'alignement à des temps T_R qui dépendent des constantes moléculaires. L'observable $\langle \cos^2 \theta \rangle$ a été calculée et permet de quantifier le degré d'alignement atteint par les molécules et de prévoir l'apparition des transitoires d'alignement. Enfin, le phénomène d'échos rotationnels a été présenté, ainsi que la dépendance de leurs caractéristiques vis à vis des paramètres expérimentaux qui sera prise en compte lors des études de dynamique collisionnelle présentées dans la suite de cette thèse.

Chapitre 2

Détection et mesure de l'alignement

Ce chapitre présente les différentes techniques et moyens expérimentaux utilisés au cours de cette thèse pour la production et la détection de l'alignement moléculaire. L'ensemble des études menées concernent l'alignement en régime non-adiabatique d'échantillons moléculaires gazeux d'espèces légères, typiquement d'espèces d'intérêt atmosphérique. Cet alignement est obtenu à partir d'une impulsion ou d'un train d'impulsions laser femtoseconde intense issus d'un système laser que nous commençons par décrire brièvement tout en donnant ses spécifications. Les techniques de détection de l'alignement moléculaire sont relativement nombreuses et variées reposant, la plupart du temps, sur une mesure de type pompe-sonde : on parle de spectroscopie résolue en temps. Une première impulsion dite « pompe » interagit avec l'échantillon moléculaire afin d'aligner les molécules. La seconde impulsion dite « sonde » interagit à son tour avec le milieu avec un retard t_{pr} variable par rapport à l'excitation. Le degré d'alignement post-impulsion est déduit de l'analyse du signal issu de cette seconde interaction. Les techniques d'étude intrusives utilisant la photo-fragmentation ne seront pas abordées ici, l'équipe PFL étant de longue date spécialiste des méthodes « tout optique » pour lesquelles le degré d'alignement est déduit de la mesure des propriétés optiques de l'échantillon, de l'indice de réfraction en particulier. Ces méthodes sont non-intrusives, peu perturbatives (impulsion sonde généralement peu intense) et adaptées à l'étude des milieux denses contrairement aux premières, utilisant la photo-fragmentation, limitées aux cas des milieux très dilués. Nous ne détaillons ici que la technique de mesure sondant la biréfringence photo-induite de l'échantillon moléculaire et l'analysant à l'aide d'une détection balancée, permettant une mesure hétérodyne du signal d'alignement. Enfin nous abordons quelques considérations sur la mise en oeuvre des différents gaz utilisés dans le cadre de cette thèse selon leur nature et les conditions de pression.

2.1 Dispositif laser

L'ensemble des expériences présentées dans cette thèse a été réalisé à partir d'un seul système laser amplifié commercial compact de génération récente (2010), à savoir un laser *Solstice*[™] de la compagnie Spectra Physics[®]. Ce système utilise la technologie titane-saphir (Ti:Saphir) aussi bien au niveau de l'oscillateur femtoseconde qui génère les impulsions courtes qu'au niveau de l'amplification. Cette dernière se fait par la technique de Chirp pulse amplification (CPA) qui se traduit en français par « amplification à dérive de fréquence » bien connue dans le domaine des radars depuis les années 1960 qui a été transposée aux lasers ultracourts par Gérard Mourou et Donna Strickland à l'Université de Rochester dans le milieu des années 1980, raison pour laquelle ils se sont vu récompensés par le prix Nobel de physique en 2018 [70-72]. La technologie Ti:Saphir permet d'obtenir des impulsions très courtes grâce à l'importante bande de gain du milieu laser Ti:Saphir, même si elle tend tout récemment à céder un peu de place à la technologie ytterbium présentant l'avantage de pouvoir être pompé directement par diode laser, surtout pour les applications ne requérant pas des impulsions extrêmement courtes (< 100 fs). La compacité, les asservissements en température et en humidité ainsi que le pompage par diodes laser des différents éléments actifs permettent de disposer de systèmes très stables avec peu de bruit d'intensité (< 0,5% RMS sur 8 heures) et une qualité de faisceau importante

($M^2 < 1,3$ typiquement) comme cela est le cas du *Solstice*[™], ce qui à été primordial pour les études menées et l'obtention de constantes de relaxation fiables en particulier. Les caractéristiques de cette source laser sont regroupées dans le [tableau 2.1](#).

Caractéristiques	Solstice
Durée d'impulsion (FWHM)	100 fs
Fréquence de répétition	1 kHz
Énergie maximum par impulsion	3,2 mJ
Longueur d'onde centrale	795 nm
Largeur spectrale (FWHM)	13 nm
État de polarisation	Linéaire horizontale
Diamètre du faisceau en sortie	7 mm

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques de la chaîne laser femtoseconde amplifiée *Solstice*[™] (2010) intégrée au plateau technique LUCI (« Lasers Ultra-Courts et Intenses » – Laboratoire ICB – plateforme Smartlight). La durée d'impulsion et la largeur spectrale sont définies en largeur totale à mi-hauteur (FWHM).

À titre indicatif, et pour rappel du fonctionnement de la technique CPA, son principe est schématisé sur la [figure 2.1](#). À partir d'une impulsion courte ou ultracourte issue d'un train d'impulsions haute cadence ($\sim 50\text{--}100$ MHz) et de faible énergie (quelques nJ) produite par un oscillateur femtoseconde, et étirée temporellement à une durée de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes, le système produit une impulsion de quelques milijoules à une cadence faible (< 10 kHz) qui est recomprimée temporellement juste avant la sortie du système laser. Ce jeu d'étirement, amplification, compression est fait de façon contrôlée et permet de contourner les limitations liées à l'endommagement laser des matériaux, les cristaux laser Ti:Saphir et des cellules de Pockels de l'amplificateur en particulier. Sur cette base, l'architecture du laser est illustrée sur la [figure 2.2](#).

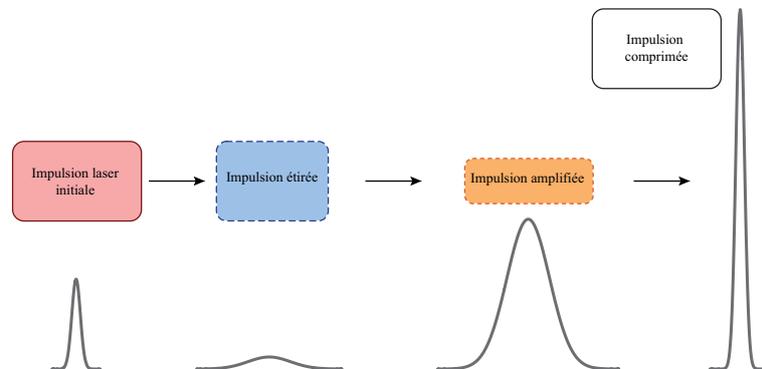


FIGURE 2.1 – Principe de la CPA. L'impulsion femtoseconde en sortie de la cavité laser est d'abord étirée temporellement avant d'être amplifiée puis recompressée.

On distingue quatre blocs montés de façon monolithique sur une même semelle compacte et assurant la régulation de température :

- **Oscillateur laser femtoseconde** : laser MaiTai[™], oscillateur générant des impulsions de quelques nanojoules et de durée de l'ordre de 70 fs, à une cadence proche de 80 MHz. Bien qu'accordable, il fonctionne ici toujours à une longueur d'onde centrale de 798 nm. Il intègre sa propre pompe elle-même pompée par une diode laser située dans l'alimentation électrique.
- **Pompe laser** : Laser Nd:YLF Q-switched kilohertz, laser solide pompé par diode émettant 20 W moyen à 527 nm. Il sert à pomper de façon symétrique le barreau de Ti:Saphir de l'amplificateur.
- **Amplificateur** : Amplificateur constitué d'une cavité régénérative dont le cristal Ti:Saphir est refroidi à -10°C et placé dans une enceinte dont l'hygrométrie est maintenue à quelques pour cents. Les multiples passages dans le cristal permettent d'amplifier une impulsion issue de l'étireur à

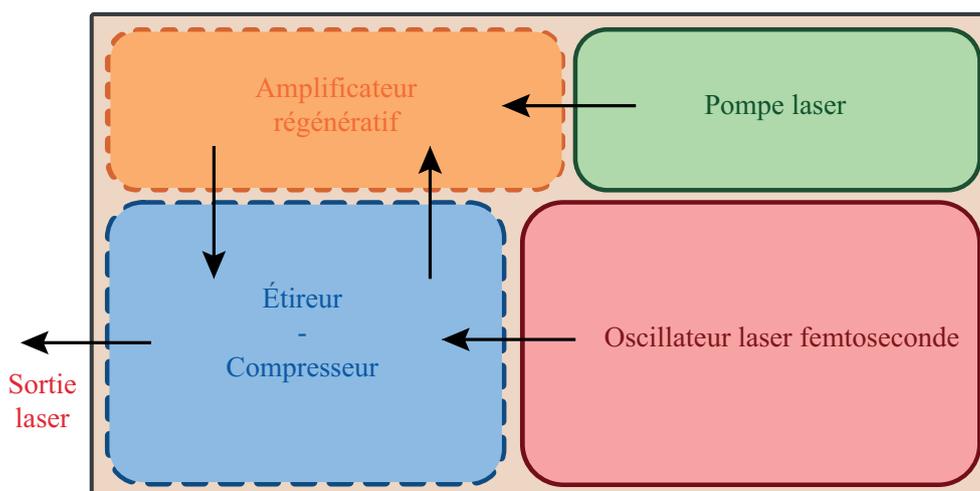


FIGURE 2.2 – Schéma simplifié de l'amplificateur CPA « one box » commercial délivrant des impulsions laser femtosecondes intenses utilisé pour les expérimentations.

une énergie de plusieurs millijoules toutes les millisecondes avant d'être éjectée et dirigée vers le compresseur.

- **Étireur/compresseur** : L'étireur permet d'appliquer une dérive de fréquence quadratique importante (« Chirp ») aux impulsions femtosecondes issues de l'oscillateur par le biais d'un étireur à triplet de Öffner, avant de les diriger vers l'amplification. La seconde partie de ce bloc est consacrée au compresseur à réseaux de diffraction, utilisé en double passages, qui recomprime les impulsions amplifiées en appliquant une seconde dérive de fréquence quadratique globalement opposée ajustée, pour vérifier la relation $\varphi(\text{étireur}) + \varphi(\text{matériaux}) + \varphi(\text{compresseur}) = 0$, où les différentes phases φ correspondent au déphasage spectral introduit par chacun des éléments indiqués.

À ce système, produisant des impulsions courtes et intenses nécessaires pour mener les expériences d'optique non linéaire dans les milieux dilués comme cela sera le cas de nos études, peut être adjoint un module de conversion de fréquence de type amplificateur paramétrique optique (OPA) ou amplificateur paramétrique optique non-colinéaire (NOPA). Cela permet de générer à partir d'une partie de la sortie du système CPA non accordable en longueur d'onde, des impulsions courtes et relativement intenses à d'autres longueurs d'onde continûment ajustables sur une plage s'étalant de 235 nm à 14 μm . Dans le cas où les processus étudiés font intervenir des résonances, ou que l'observable le nécessite, les impulsions pompes ou sondes utilisées dans les expériences peuvent être issues de ce module. Dans le cas courant où l'ensemble des processus sont non résonnants et où la longueur d'onde centrale n'a que peu d'importance, la sortie directe du système CPA est utilisée.

2.2 Spectroscopie de polarisation résolue en temps

Cette technique pour mesurer le degré d'alignement des molécules a été développée au laboratoire ICB [41, 42] dans les années 2000 et se décline en plusieurs versions suivant le schéma de détection de la biréfringence induite. Le principe commun est le suivant. Une impulsion pompe intense et polarisée linéairement se propage dans un gaz moléculaire. Comme introduit dans le chapitre 1, suite au passage de l'impulsion les molécules s'alignent selon l'axe de polarisation de la pompe ou se délocalisent dans un plan perpendiculaire à ce même axe et l'échantillon devient par conséquent anisotrope. L'axe de polarisation de la pompe, ainsi que ses axes perpendiculaires, décrivent les axes neutres d'un milieu biréfringent. Cette biréfringence est mesurée par une impulsion sonde, de faible éclairement et polarisée verticalement, à 45° de celle de la pompe, afin d'obtenir la plus grande sensibilité. La biréfringence induite par les molécules alignées rend l'état de polarisation de la sonde légèrement elliptique. Il existe alors plusieurs façons de mesurer et de quantifier cette ellipticité et ainsi de remonter à la biréfringence

induite et le degré d'alignement de l'échantillon. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi le schéma de mesure reposant sur une détection balancée permettant d'obtenir directement une mesure hétérodyne du signal d'alignement [36].

Le dispositif expérimental est ainsi constitué d'un interféromètre de Mach-Zehnder dans le cas de l'alignement à une seule impulsion pompe ou de deux interféromètres imbriqués dans le cas des échos d'alignement, comme illustré sur la figure 2.3. La longueur des différents bras permet de gérer le temps d'arrivée des différentes impulsions laser dans la zone d'interaction, et en balayant le délai pompe-sonde, la biréfringence induite par la pompe est mesurée de manière résolue en temps. D'un point de vue pratique le retard t_{pr} de la sonde par rapport à la pompe est réalisé par un miroir coin de cube monté sur une platine de translation motorisée. Dans le cas d'une expérience à deux pompes, une autre platine de translation est ajoutée sur le trajet de la première pompe P_1 , permettant de contrôler le délai τ_{12} entre les deux impulsions pompes. Les faisceaux pompe(s) et sonde sont rendus colinéaires mais avec un petit décalage spatial horizontal (~ 10 mm) au niveau de la lentille de focalisation. Cela permet de les focaliser au foyer de celle-ci sur une surface de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de disposer d'éclaircements importants (quelques 10 TW/cm²) requis pour initier les processus non linéaires qui nous intéressent. Ce point se trouve être aussi le waist de chacun des faisceaux, et l'interaction se fait en configuration « croisée » avec un petit angle de croisement ($\sim 4^\circ$), comme présenté sur la figure 2.4. Cela permet d'avoir une bonne sensibilité de mesure (volume d'interaction suffisant) tout en ne sondant qu'un volume de l'échantillon correspondant à l'éclaircissement maximal de la pompe. Nous pouvons ainsi voir des effets de « champ fort » contrairement à la configuration purement colinéaire (sans angle de croisement) où l'effet mesuré est moyenné sur la distance de propagation des faisceaux.

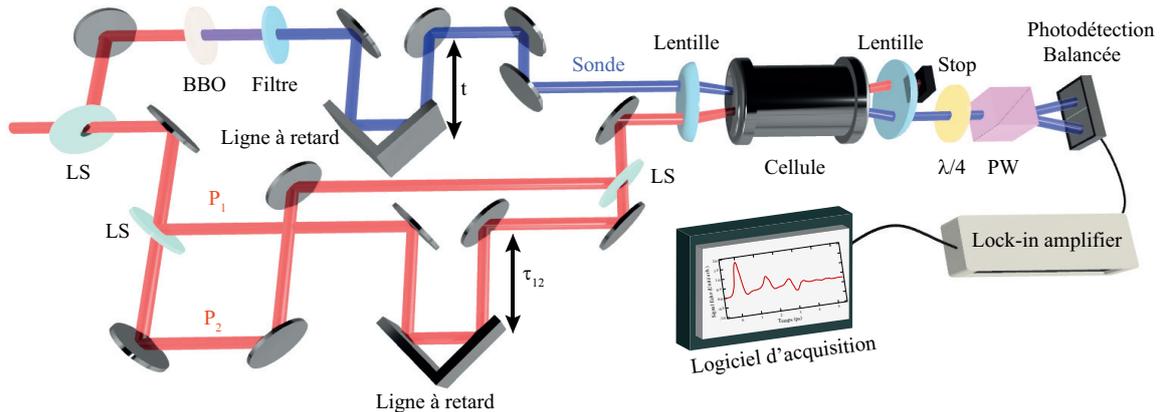


FIGURE 2.3 – Schéma du montage expérimental pompe-sonde utilisé pour mesurer l'alignement moléculaire, à une seule pompe P_1 , ou les échos rotationnels, à deux pompes P_1 et P_2 . LS : lame séparatrice, PW : polariseur de Wollaston.

Pour la mesure de biréfringence photo-induite, une lame demi-onde d'ordre zéro en quartz et un polariseur de Glan-Thompson en calcite sont insérés sur le bras pompe juste avant de le rendre parallèle à celui de la sonde. Cela permet d'une part d'ajuster l'énergie de la pompe mais aussi d'orienter sa polarisation à 45° de la direction verticale de la sonde. Cette dernière est d'ailleurs également gérée par une association lame d'onde - polariseur juste avant la lentille de focalisation pour éviter toute réflexion sur un miroir et garantir la pureté de la polarisation verticale, condition impérative pour disposer d'une sensibilité de mesure suffisante. La limitation principale de notre dispositif de ce point de vue est la biréfringence liée aux contraintes dans les hublots de la cellule de gaz utilisée, nous y reviendrons. Après interaction, le faisceau sonde est recollimaté par une lentille de focale similaire à la première, et il est dirigé vers le module d'analyse de biréfringence par détection balancée dont le fonctionnement est détaillé dans la section suivante. Il se compose d'une lame quart d'onde ordre zéro en quartz ($\lambda/4$), orientée de sorte qu'en l'absence d'impulsion pompe le faisceau sonde soit polarisé circulairement. Un polariseur de Wollaston (PW) sépare ensuite les deux composantes de polarisation, verticale et horizontale, et les dirige chacune sur l'une des deux photodiodes (centronic OSD035-7) du détecteur

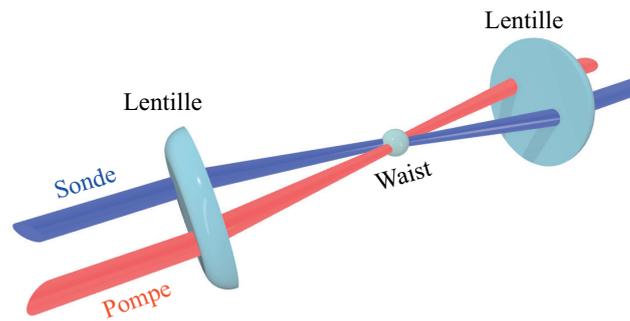


FIGURE 2.4 – Schéma de l'interaction entre la pompe et la sonde à l'intérieur de la cellule en configuration croisée.

balancé de sorte qu'en l'absence de pompe, l'éclairement sur chacune des photodiodes est le même et que le photocourant qu'elles produisent s'annule mutuellement. En effet, dans une détection balancée, les photodiodes choisies de façon appairée sont connectées tête-bêche de sorte que seule la différence de courant photo-induit ne soit perçue, amplifiée, et mesurée par la chaîne de détection électronique. Dans notre cas, un amplificateur fabriqué au laboratoire reposant sur des amplificateurs opérationnels très bas bruit (analog devices OP470) amplifie et conditionne le signal électrique (augmentation du rapport cyclique, très faible au départ vu la cadence 1 kHz du système laser) avant qu'il ne soit effectivement mesuré par une détection synchrone (SRS modèle SR810) asservie sur la cadence du système laser.

Quant au faisceau pompe, devenu inutile à ce niveau, il est bloqué en sortie de cellule ou envoyé dans un puit de lumière afin qu'il ne perturbe pas la détection. Ce point est assez sensible expérimentalement, spécialement dans les configurations « haute pression » où il n'est pas toujours simple de lutter efficacement contre la diffusion des photons pompe. Une stratégie de sélection spatiale est mise en place avec différents diaphragmes permettant de gagner sur ce point. La mesure de biréfringence est également réalisée à une longueur d'onde différente de celle de la pompe par un doublage en fréquence de l'impulsion sonde à l'aide d'un cristal BBO en amont de l'interaction et d'un filtre passe bande à 400 nm placé avant le détecteur balancé. Dans ces conditions, et en minimisant au maximum les problèmes de biréfringence résiduelle, il est possible d'obtenir un signal nul sur notre détection dès lors que l'impulsion pompe est absente ou que l'impulsion sonde traverse le volume focal avant que la pompe ne l'ait modifiée (« délai zéro » des traces d'alignement).

Enfin, il nous faut insister sur le fait que la très bonne sensibilité de mesure des méthodes de spectroscopie de polarisation résolue en temps et la qualité du signal d'alignement obtenu sont très fortement dépendantes de la capacité à sonder avec le faisceau sonde le volume de gaz correspondant parfaitement au waist du faisceau pompe. Pour cela, il faut faire coïncider parfaitement le waist des deux faisceaux, ou des trois dans le cas des échos d'alignement. C'est la raison pour laquelle la focalisation des faisceaux s'effectue par la même lentille dans une géométrie symétrique. Les deux faisceaux n'étant pas de même longueur d'onde et de même éclairement, les effets d'aberration chromatique de la lentille (liés à la dispersion), voire les effets de propagation non linéaire de l'impulsion pompe, ont tendance à décaler la position longitudinale des deux waists. Afin de contrer ces effets, le dispositif expérimental intègre des télescopes galiléens sur le bras sonde, juste avant le BBO, et sur le bras de la seconde pompe P_2 , dans le cas des échos (ces télescopes ne sont pas représentés sur la [figure 2.3](#)). L'ajustement autour de la position afocale permet de compenser les artefacts mentionnés précédemment et le réglage se fait sur la maximisation du signal d'alignement. Ce point est particulièrement critique dans le cas des échos d'alignement où il est nécessaire de superposer spatialement trois impulsions issues de deux interféromètres imbriqués relativement étendus.

2.3 Mesure de biréfringence et détection balancée

Comme nous l'avons évoqué dans la section précédente, le signal issu du détecteur balancé et extrait du bruit par la détection synchrone est proportionnel à la biréfringence Δn photo-induite par la(les) pompe(s) dans l'échantillon moléculaire contenu dans la cellule de gaz, elle-même proportionnelle au facteur d'alignement calculé dans le [chapitre 1](#) $\langle \cos^2 \theta \rangle$ [73] :

$$S \propto \Delta n = \frac{3\rho}{4\epsilon_0 n_0} \Delta\alpha \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right). \quad (2.1)$$

Il est en effet possible de démontrer que le signal enregistré ne dépend que de la biréfringence Δn en utilisant le formalisme des matrices de Jones [74]. L'évolution de l'état de polarisation de l'impulsion sonde au travers du module de la détection balancée décrit à la section précédente peut en effet être obtenu en multipliant les matrices de Jones de chaque éléments optiques et cela pour chacune des deux composantes mesurées par les photodiodes. En se plaçant dans le repère du laboratoire (x,y,z), nous cherchons tout d'abord à exprimer la polarisation obtenue en sortie de la cellule de gaz. L'échantillon de gaz moléculaire agit comme une lame de phase caractérisée par un retard Γ qui s'exprime de la manière suivante [74] :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} (n_l - n_f) d = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d. \quad (2.2)$$

où d est l'épaisseur de la lame, λ la longueur d'onde du faisceau laser et n_l et n_f respectivement les indices de réfraction des axes lent et rapide. Cette lame de phase est orientée selon la polarisation de l'impulsion pompe de sorte que la matrice de Jones de l'échantillon moléculaire dans le repère du laboratoire est obtenue par la transformation suivante :

$$W = R(-\psi) W_0 R(\psi), \quad (2.3)$$

où $R(\psi)$ est la matrice de rotation, ψ l'angle formé entre l'axe optique du milieu excité par la pompe et l'axe z de polarisation de la sonde, et W_0 est la matrice de Jones d'une lame à retard [74]. Le résultat final s'écrit :

$$\begin{aligned} W &= \begin{pmatrix} \cos(\psi) & -\sin(\psi) \\ \sin(\psi) & \cos(\psi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\psi) & \sin(\psi) \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) \end{pmatrix} \\ W &= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \cos^2(\psi) + e^{i\frac{\Gamma}{2}} \sin^2(\psi) & -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sin(2\psi) \\ -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sin(2\psi) & e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \sin^2(\psi) + e^{i\frac{\Gamma}{2}} \cos^2(\psi) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Expérimentalement, l'angle pour lequel le signal enregistré est maximum est $\psi = \frac{\pi}{4}$ [75], ce qui conduit à :

$$W = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) & -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \\ -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) & \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Ainsi, nous retrouvons bien que la polarisation de la sonde en sortie de la cellule est elliptique dès lors que le retard Γ est non nul. Il faut ensuite modéliser l'action de la lame quart d'onde située en entrée de module de détection. La matrice correspondant à une lame quart d'onde orientée d'un angle θ par rapport à l'axe z est :

$$\begin{aligned} W_{\lambda/4} &= R(-\theta) W_0 R(\theta) \\ W_{\lambda/4} &= \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

La lame quart d'onde est orientée à 45° par rapport au champ sonde incident, soit $\theta = \frac{\pi}{4}$, de manière à ce que la polarisation de la sonde transmise soit circulaire en l'absence de biréfringence photo-induite :

$$W_{\lambda/4} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$W_{\lambda/4} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

De cette manière, l'état de polarisation de la sonde initialement vertical avant interaction

$$E_{in} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

est modifié et s'exprime juste avant le polariseur de Wollaston par le produit de matrices suivant :

$$\begin{aligned} E_{out} &= W_{\lambda/4} W \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ E_{out} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) & -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \\ -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) & \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ E_{out} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \end{pmatrix} \\ E_{out} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - i \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \\ -\sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) + \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

On trouve que la polarisation est circulaire uniquement si le déphasage vaut 0 , π ou 2π , et en pratique le déphasage mesuré reste très faible. Le polariseur de Wollaston donne ensuite accès aux deux projections de cet état de polarisation sur la base horizontale / verticale, chacune envoyée sur une photodiode comme illustré sur la figure 2.5.

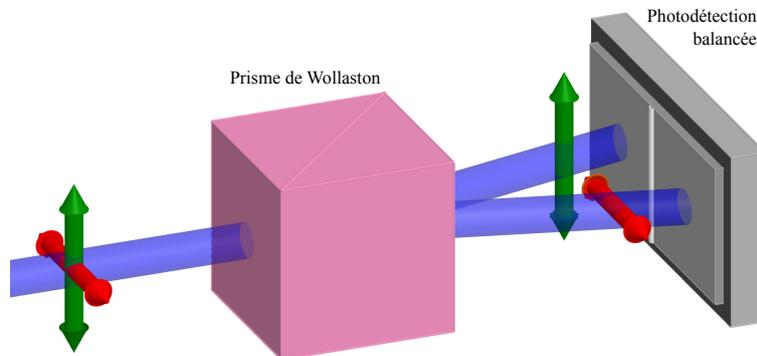


FIGURE 2.5 – Schéma montrant les effets polarisants du prisme de Wollaston.

Le photo-courant accessible par la détection balancée est la différence de photo-courant produit par chacune des photodiodes. Celles-ci fonctionnant dans un régime linéaire, le signal produit est donc proportionnel à la différence des modules au carré des deux projections $S(\Gamma) = I_v - I_h$:

$$S(\Gamma) \propto \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \right)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \right)^2 \quad (2.10)$$

$$S(\Gamma) \propto 2 \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) = \sin\left(2\frac{\Gamma}{2}\right) = \sin(\Gamma). \quad (2.11)$$

Ainsi, pour des retards de phase induits par la pompe relativement faibles, le signal mesurée par le module de détection balancée $S(\Gamma) \propto \Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d$ est directement proportionnel à la biréfringence. Cette détection permet également la mesure de dichroïsme, dont le calcul détaillé est présenté dans l'Annexe A.

2.4 Mise en oeuvre des gaz et sécurité

La finalité des travaux menés étant l'étude de différent gaz ou mélanges gazeux il est nécessaire de disposer d'une « cellule de gaz » entre les lentilles de focalisation et de collimation afin de contrôler le mélange gazeux, sa pression et éventuellement sa température. Les conditions de température et de pression explorées ici ne sont pas extrêmes et peuvent être obtenues dans une cellule de gaz statique, relativement simple de mise en oeuvre. Il faut cependant respecter quelques précautions en terme de sécurité selon la nature du gaz étudié d'une part, et en terme d'artefact sur la mesure de biréfringence photo-induite de l'autre. Il faut donc assurer l'étanchéité de la cellule, en particulier au niveau des fenêtres optiques, tout en limitant drastiquement les contraintes dans ces dernières, sources de biréfringences parasites potentiellement non homogènes spatialement et fluctuant dans le temps en fonction des variations de température et de pression du mélange contenu dans la cellule.

2.4.1 Cellule pour les hautes pressions

Dans le cadre de l'étude des phénomènes de dissipation il a été nécessaire de réaliser des mesures pour des pressions allant du bar jusqu'à 50 bar que nous qualifions ici de hautes pressions. Afin de limiter l'impact des phénomènes de propagation non linéaire d'autant plus probables à ces hautes pressions, il est de rigueur de limiter la distance sur laquelle l'éclairement pompe est suffisamment important pour induire ces effets (autofocalisation, défocalisation, ionisation ou de dispersion de la vitesse de groupe) déformant le faisceau et l'impulsion laser. Nous avons donc utilisé des lentilles d'assez courte focale ($f \sim 200$ mm). En outre, nous devons également limiter la création des biréfringences liées aux contraintes mécaniques dans les fenêtres optiques traversées par les faisceaux laser. Cela afin de ne pas masquer les faibles biréfringences photo-induites dans le gaz et ainsi assurer une très bonne sensibilité de mesure. Pour cette gamme de pression, la meilleure solution consiste à faire l'étanchéité avec une fenêtre « relativement libre » dans son logement que la résultante des forces de pression (dirigée vers l'extérieur) comprime uniformément contre le joint intercalé entre la bride et la fenêtre. L'étanchéité des hublots est en quelque sorte auto assurée par la surpression au sein de la cuve statique comme cela peut être vu sur la figure 2.6. Cette conception est quelque peu différente des cuves statiques basse pression ou la compression du hublot sur le joint d'étanchéité interne est réalisée par la contrainte mécanique de 6 à 8 visse de serrage, pas toujours simple à rendre homogène dès lors que le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur est important. La réalisation de l'étanchéité et la minimisation des biréfringences dans les hublots a aussi eu un impact sur le choix du matériau et sur le diamètre finalement utile au faisceau. Bien que plus résistantes et disponibles en version c-cut (axe extraordinaire orienté selon l'épaisseur de la fenêtre), les fenêtres en saphir ou en quartz cristallin ont été écartées en raison de la biréfringence résiduelle encore trop importante, même en version c-cut. La solution retenue est d'utiliser des fenêtres en silice fondue relativement épaisses (8 mm) et un diamètre utile de seulement 16 mm. Dans ces conditions, la résistance des hublots est assurée jusqu'à 50 bar avec

le facteur de sécurité préconisé, et la déformation et les contraintes restent relativement faibles et constants dans le temps. Le diamètre interne de la cellule est restreint à 30 mm afin de limiter son volume total, réduisant ainsi les contraintes sur les fenêtres dues aux hautes pressions. Une cellule de diamètre supérieur nécessiterait l'utilisation de fenêtres plus épaisses.

Enfin, un dernier point dont nous avons eu à tenir compte lors de la conception et la mise en oeuvre de cette cellule, tient en la nature des gaz utilisés, en particulier le chlorure d'hydrogène HCl. C'est un gaz corrosif, qu'il convient de manipuler avec précautions à la fois pour les problèmes de corrosion induite des équipements que pour le danger pour la santé. La cellule est donc réalisée uniquement à partir de matériaux compatibles : le corps de cuve est en acier inoxydable 316, les fenêtres en silice, les joints toriques en FKM ou EPDM et les disques de précontrainte en PTFE. Ces derniers évitent le contact de la fenêtre avec le fond de son logement, ce qui diminue les risques de rupture et assure l'étanchéité à basse pression sans perdre d'un point de vue de la biréfringence de contrainte. La cellule est donc étanche à basse et haute pression, condition requise pour la mise en oeuvre de HCl. Un système complexe a d'ailleurs été conçu et mis en place pour la manipulation de ce gaz, intégralement réalisé avec des composants compatibles (détendeur, vanne, tube inox 316, ...) permettant le remplissage de la cellule en sécurité, le balayage de l'installation et en particulier le détendeur relié à un gaz de purge (azote) limitant les effets de corrosion. Ce système a aussi été conçu pour permettre la neutralisation des rejets au contact de granulés de chaux sodée (mélange NaOH - Ca(OH)₂, bases fortes) avant d'être évacués dans le système d'aspiration et d'évacuation du laboratoire. Un détecteur portable monogaz Dräger X-am 5100 dédié à la détection d'HCl (0-30ppm) a de plus été prévu afin de garantir la sécurité des utilisateurs.

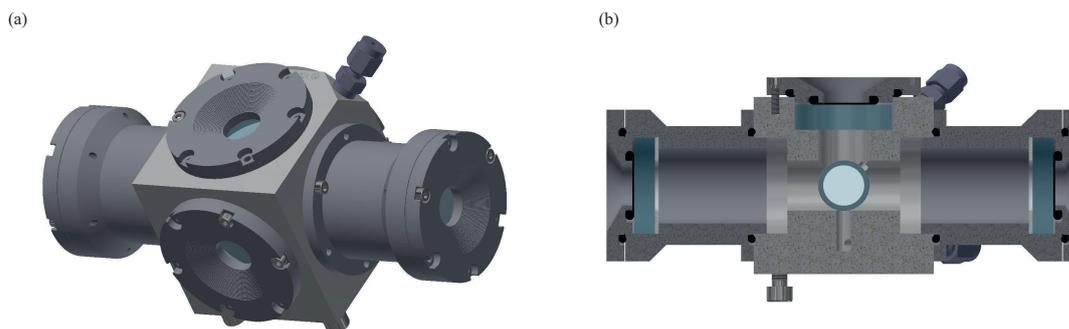


FIGURE 2.6 – (a) Modélisation de la cuve haute pression utilisée. (b) Vu en coupe sur le coté de la même cellule. Les fenêtres sont représentées en bleu et les joints FKM en noir. Toutes les mesures et plans de cette cellule sont détaillés dans l'[Annexe B](#).

2.4.2 Cellule pour les basses pressions

Pour les mesures de l'alignement réalisées à basse pression il n'est pas pertinent d'utiliser l'équipement décrit dans le paragraphe précédent. En effet sans les contraintes de pression et de sécurité il peut être plus simple de revenir à une cuve basse pression classique. C'est d'autant plus vrai pour la molécule d'acétone qui se trouve être un très bon solvant. Cette propriété nous a exposé à quelques difficultés qui se sont vues résolues par l'utilisation d'une cellule en verre aux fenêtres soudées, ne comportant donc aucun joint. La connexion au réservoir d'acétone et au système de gestion des gaz se fait par une soudure verre-métal et un connecteur KF. Cette cellule est illustrée sur la [figure 2.7](#) et a été utilisée pour les expériences effectuées à basse pression sur N₂O pur dans le [chapitre 4](#) ainsi que sur CO₂ et l'acétone dans le [chapitre 5](#). De même que pour la cuve à haute pression, les mesures et plans sont détaillés dans l'[Annexe B](#).

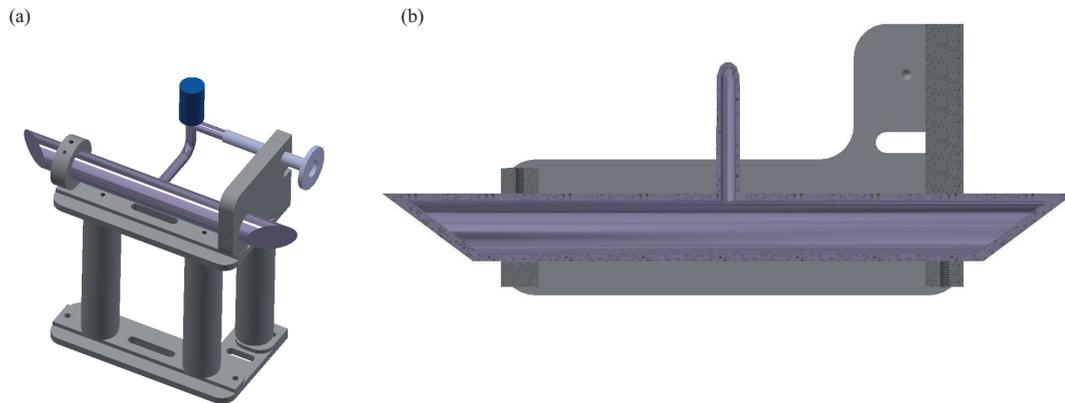


FIGURE 2.7 – (a) Modélisation de la cellule en verre utilisée pour les expériences à basse pression. (b) Vu en coupe du dessus de la même cellule.

2.5 Conclusion

En conclusion, nous avons exposé en détail dans ce chapitre les techniques expérimentales employées dans le cadre de cette thèse pour la production et la détection de l'alignement moléculaire, à l'exception de celle spécifiquement mise en oeuvre pour l'optimisation de l'écho d'alignement faisant l'objet du [chapitre 4](#). Nous avons commencé par détailler le dispositif laser avant de nous intéresser au montage expérimental pompe-sonde de spectroscopie de polarisation résolue en temps. La mesure de biréfringence dans nos expériences repose sur l'analyse du signal mesuré provenant d'une détection balancée. Nous avons montré, grâce au formalisme des matrices de Jones, que ce signal est directement proportionnel à la biréfringence Δn induite par la(les) pompe(s) dans l'échantillon moléculaire, laquelle est liée au facteur d'alignement $\langle \cos^2 \theta \rangle$ calculé dans le [chapitre 1](#). Nous avons enfin exposé diverses problématiques expérimentales et solutions mises en place pour y remédier, afin de disposer d'un banc expérimental sensible et fiable nous ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 3

Investigation des limites des approximations séculaire et markovienne dans le domaine temporel

Dans le premier chapitre, il a été abordé le phénomène de dissipation qui induit la diminution progressive des transitoires d’alignement ou des échos au cours du temps en raison des collisions que subissent les molécules entre elles et qui ramènent progressivement le système à son équilibre thermodynamique [48, 52, 66, 76]. Ce phénomène affecte tous les systèmes moléculaires dès lors que les interactions avec l’environnement ne peuvent être négligées. Pour quantifier cette relaxation collisionnelle, il est nécessaire de déterminer la constante de relaxation qui décrit la vitesse à laquelle l’alignement moléculaire s’estompe. Ce chapitre présente les limites de deux approximations largement utilisées dans la modélisation et l’étude de la relaxation collisionnelle, à savoir l’approximation séculaire et l’approximation markovienne. La première néglige tout échange entre les cohérences oscillant à des fréquences différentes qui surviennent lors des collisions entre les molécules. La deuxième suppose que toutes les collisions sont complètes à l’instant où le système est sondé, permettant ainsi de modéliser le comportement du système comme une chaîne markovienne d’événements instantanés et indépendants, négligeant ainsi tout effet de mémoire [77-79]. Ces deux approximations sont généralement vérifiées pour la plupart des systèmes moléculaires dès lors que la dynamique étudiée est lente devant la durée des collisions. Cependant elles peuvent devenir discutables lorsque l’on s’intéresse aux temps courts, typiquement dans notre cas, de l’ordre de quelques picosecondes. Prendre en compte les effets non markoviens et non séculaires dans les modèles théoriques requiert des simulations numériques complexes, c’est pourquoi aujourd’hui la plupart des études de relaxation collisionnelle de molécules alignées ont été menées dans le cadre des approximations séculaire et markovienne [17, 49, 52, 80]. Ce n’est que récemment que les effets non séculaires ont été mis en évidence sur un mélange de N₂O–He [66], système qui reste néanmoins markovien. Ce chapitre vise donc à combler cette lacune en étudiant, dans le domaine temporel, les limites des approximations markovienne et séculaire appliquées à la décohérence rotationnelle de molécules alignées induite par collisions. Quatre systèmes, référencés dans le [tableau 3.1](#), sont étudiés aux temps très courts ($t < 15$ ps), dont certains présentent une incompatibilité avec les deux approximations. Dans un premier temps nous abordons les aspects purement théoriques pour définir ces effets non séculaires et non markoviens avant de les mettre en évidence expérimentalement.

TABLEAU 3.1 – Comportements attendus des gaz ou mélanges de gaz étudiés au sein de ce chapitre aux temps courts de leur dynamique dissipative.

	Markovien	Non markovien
Séculaire	HCl–He	HCl pur
Non séculaire	CO ₂ –He	CO ₂ pur

3.1 Équivalence dans le domaine des fréquences

Dans le domaine spectral, les effets non séculaires et non markoviens affectent la forme des raies d'absorption et sont usuellement connus sous la terminologie de « recouvrement de raies » et de « durée finie de collision » [81, 82]. Le premier terme, si négligé par l'approximation séculaire, conduit à une surestimation de l'absorption dans les ailes des raies (augmentation de leur largeur spectrale). Par conséquent, cela entraîne une sous-estimation de la constante de relaxation aux temps courts dans le domaine temporel. Cela est le cas pour les systèmes CO₂-He et CO₂ pur étudiés dans ce chapitre comme nous allons le voir. En revanche, si l'on s'intéresse à l'absorption dans les régions des ailes des raies pour des molécules impliquant des interactions inter-atomiques à longue portée et pour des durées d'interactions collisionnelles plus longues que pour le mélange CO₂-He, les observations mettent en défaut l'approximation d'impact (i.e. approximation markovienne). Si les simulations numériques négligent la « durée finie de collision », alors l'absorption dans les ailes de raies est sous-estimée, ce qui équivaut à une constante de relaxation surestimée dans le domaine temporel. C'est le cas pour les systèmes CO₂ [83] et HCl purs [84] étudiés ici. Il existe un lien entre les domaines spectral et temporel, et la description des effets physiques dans l'un ou l'autre pourrait suffire. Cependant il est pertinent d'étudier les effets de la dissipation directement dans le domaine temporel en mesurant l'évolution du système aux temps très courts, comme celles présentées au cours de ce chapitre, du fait que ce type de mesures peuvent fournir des informations plus précises et détaillées que leur équivalent spectraux pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, lors de la modélisation du spectre de la molécule, aucune information n'est perdue mais il peut être difficile d'extrapoler précisément la manière dont les effets collisionnels se manifestent. Détecter ces effets non séculaires et non markoviens nécessite également une connaissance approfondie des caractéristiques spectroscopiques, telles que les positions, intensités et élargissements de raies dus à la pression, qui doivent être connues a priori. En revanche, la rupture des approximations séculaire et markovienne peut être détectée directement dans le domaine temporel, sans avoir recours à un modèle théorique, en étudiant la relaxation de l'alignement. En effet, comme présenté dans la [section 3.5](#), les constantes de relaxation collisionnelle mesurées aux temps courts s'éloignent considérablement des valeurs asymptotiques déterminées pour des délais plus importants, lorsque les deux approximations (séculaire et markovienne) deviennent valides. Notons toutefois que la détermination précise de la validité ou de la rupture de ces approximations aux temps courts nécessite l'utilisation d'un modèle théorique établi à partir des constantes de relaxation pour le modèle séculaire (voir [section 3.2](#)) et du potentiel intermoléculaire ainsi que les vitesses relatives des collisions pour le modèle markovien (voir [section 3.3](#)). Enfin, les mesures réalisées dans le domaine spectral nécessitent l'utilisation de lasers de longueurs d'onde adaptées au système moléculaire étudié ainsi que d'un spectromètre avec une résolution spectrale appropriée très élevée. En revanche, le travail présenté ici repose sur l'alignement moléculaire par impulsion laser non résonnante et peut donc être appliqué à toutes les molécules à condition qu'elles présentent une anisotropie de polarisabilité, ce qui exclut uniquement les molécules sphériques.

3.2 Modèle séculaire

L'interaction entre l'impulsion laser femtoseconde et les molécules de gaz génère des cohérences rotationnelles [26, 85-87] qui se manifestent sous la forme d'éléments non diagonaux dans la matrice densité ρ qui décrit l'évolution du système excité au cours du temps. En l'absence de collisions, ces cohérences oscillent entre deux états rotationnels couplés à des fréquences définies par la différence d'énergie entre ces deux états. Pour une molécule linéaire et en négligeant la distorsion centrifuge comme pour le [chapitre 1](#), l'évolution temporelle de ces cohérences $|J'M'\rangle \langle JM|$ après l'impulsion laser est décrite par la relation suivante :

$$\exp(i\omega_{J',J}t) = \exp\left[\frac{it}{\hbar}(E_{J'} - E_J)\right] = \exp\left[\frac{iBt}{\hbar}[J'(J'+1) - J(J+1)]\right], \quad (3.1)$$

où J et M sont les nombres quantiques rotationnels et magnétiques, $\omega_{J',J}$ la fréquence associée aux états couplés (J, J') et B est la constante rotationnelle de la molécule étudiée. En présence de collisions, des

transferts entre les cohérences associées à différents couples (J, J') apparaissent. Ils peuvent cependant être négligés à des temps suffisamment longs après l'impulsion laser, lorsque leur déphasage relatif $|\omega_{J'_2, J_2} - \omega_{J'_1, J_1}|t$ devient supérieur à quelques fois π , selon $|\text{sinc}(\omega_{J'_2, J_2} - \omega_{J'_1, J_1})t| \ll 1$ [66]. Négliger ces échanges entre les cohérences $|J'_2\rangle \langle J_2| \neq |J'_1\rangle \langle J_1|$ revient alors à considérer le système comme séculaire.

Pour prédire si le comportement d'un système moléculaire est séculaire ou non à un temps donné t , on considère les cohérences les « plus proches » les unes des autres qui sont celles qui se déphasent le plus lentement. De plus rappelons que l'interaction avec l'impulsion laser non résonnante couple les niveaux $J' = J \pm 2$. Cela signifie, par exemple, que $J'_1 = J_1 + 2$, $J'_2 = J_2 + 2$, et $J_2 = J_1 + \Delta J$, où $\Delta J = 1$ ou 2 , selon que tous les états rotationnels J (cas de HCl) sont peuplés, ou seulement des états pairs (cas de CO₂) ou impaires, selon les systèmes considérés. Ceci conduit à un déphasage de :

$$|\omega_{J'_2, J_2} - \omega_{J'_1, J_1}|t = \frac{4}{\hbar} \Delta J B t \quad (3.2)$$

pour lequel la fonction sinus cardinal mentionnée plus haut se réduit à 0,05 pour $4\Delta J B t / \hbar \geq 6\pi$, c'est-à-dire pour $t \geq t_0 = 3\hbar / (4\Delta J B)$. Cela a motivé notre choix de CO₂ ($B = 0,39 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta J = 2$) comme modèle non séculaire puisque les transferts entre cohérences ne deviennent négligeables qu'à partir de 32 ps, l'approximation séculaire n'est donc pas applicable en dessous. À l'inverse, le comportement de HCl ($B = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta J = 1$) devient séculaire autour de 2,5 ps. Ces comportements sont bien démontrés par la figure 3.1 qui confirme les deux valeurs de t_0 obtenues pour CO₂ et HCl.

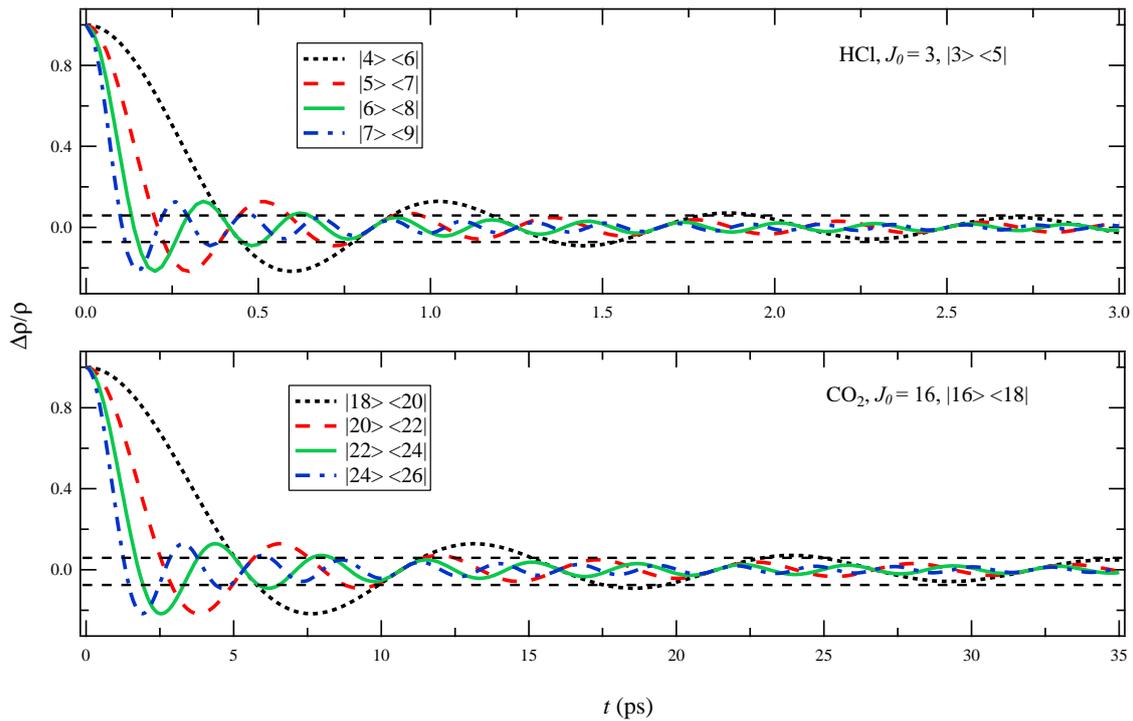


FIGURE 3.1 – Modification relative des cohérences $|3\rangle \langle 5|$ (HCl) et $|16\rangle \langle 18|$ (CO₂) induite par les transferts dus aux collisions avec d'autres cohérences pour (a) HCl et (b) CO₂. La ligne pointillée indique une variation de $\pm 5\%$ autour de 0 qui détermine le moment à partir duquel ces transferts peuvent être négligés.

3.3 Modèle markovien

Considérer une approche markovienne pour l'étude de la dynamique collisionnelle d'un système moléculaire revient à ignorer que certaines molécules subissent une collision précisément à l'instant où

le milieu est excité ($t = 0$) par l'impulsion laser. Pour déterminer si un système peut être considéré comme markovien ou non, il faut connaître le nombre relatif de molécules qui interagissent avec d'autres à un moment donné, ainsi que la durée pendant laquelle cette interaction se produit. Pour se faire, on regarde la portée du potentiel intermoléculaire. Lorsque la portée de ce potentiel est faible et si la vitesse relative des collisions entre les molécules composant le système est élevée alors l'approximation markovienne prend tout son sens. Compte tenu de cela, on s'oriente donc naturellement sur un mélange CO₂-He et HCl-He pour obtenir un comportement markovien, tandis que CO₂ et HCl purs sont privilégiés pour un comportement non markovien. En effet, en ce qui concerne le système CO₂-He, la surface d'énergie potentielle associée implique que, pour qu'une molécule de CO₂ soit en collision avec un atome d'hélium à $t = 0$, celui-ci doit se trouver dans un volume d'environ 90 Å³ [88]. Ce volume est statistiquement peu dense en atomes d'hélium. De plus, la vitesse relative moyenne des collisions CO₂-He à température ambiante (295 K) est de 1300 m/s ce qui signifie que la distance entre les deux sphères est en moyenne parcourue en 38 fs. Notre appareil de mesure ne permet pas de mesurer la dissipation à des temps aussi courts, ce qui justifie l'approximation markovienne pour ce système.

Il en va différemment pour CO₂ pur car les forces intermoléculaires agissent sur une plage plus large de distances inter-atomiques. Dans ce cas, le volume entre les deux sphères où une molécule de CO₂ serait susceptible d'entrer en collision à $t = 0$ avec une autre est d'environ 800 Å³ [89], et la probabilité de trouver d'autres molécules dans ce volume est dix fois plus importante que pour CO₂-He. De plus, la vitesse relative moyenne des collisions est également beaucoup moins importante (530 m/s), et la distance entre deux sphères est maintenant parcourue en environ 500 fs. Il est donc évident que les effets non markoviens auront un impact plus important sur le comportement aux temps courts du CO₂ pur. Pour confirmer ces calculs, des simulations de dynamique moléculaire (détaillées dans la section suivante) ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique, dans un premier temps pour CO₂ et CO₂-He. De ces simulations sont extraites le nombre relatif de molécules N_J situées dans l'état rotationnel J à $t = 0$ et qui se trouvent toujours dans ce même état avec une énergie rotationnelle inchangée à $t > 0$. Les résultats obtenus à température ambiante pour plusieurs valeurs de J sont présentés sur la [figure 3.2](#). La décroissance pour CO₂-He est bien exponentielle même aux temps très courts ce qui n'est pas le cas pour CO₂ pur qui présente une décroissance plus rapide avant 0,5 ps par rapport aux temps longs, avant de progressivement tendre vers une décroissance purement exponentielle. Les effets non markoviens sur CO₂ ne sont pourtant pas limités à 0,5 ps, le système conserve la mémoire de ces interactions pendant un certain temps, et un comportement markovien est atteint lorsque la constante de relaxation τ_J , définie par la relation :

$$\frac{N_J(t)}{N_J(t=0)} = \exp\left(-\frac{td}{\tau_J(t)}\right), \quad (3.3)$$

devient indépendante du temps t . Comme montré sur la [figure 3.3](#) ce plateau est atteint pour environ 20 ps. Les simulations réalisées sur HCl pur et HCl-He [90, 91] donnent des résultats similaires et confirment l'utilisation de ces systèmes comme prototypes non markoviens et markoviens, respectivement.

3.4 Modèles théoriques

Les résultats expérimentaux présentés en [section 3.5](#) sont confrontés à deux modèles théoriques, l'un fondé sur la dynamique moléculaire (modèle classique) et l'autre sur l'évolution de la matrice densité au cours du temps (modèle quantique). Cette section présente une brève description de ces deux modèles.

3.4.1 Modèle classique

Le premier modèle détaillé repose sur des simulations de dynamique moléculaire classique (rCMDS), et est le modèle utilisé pour obtenir la [figure 3.2](#) présentée juste avant. Le principe de ce modèle est de considérer une boîte cubique dans laquelle on place un nombre N de molécules. Chaque molécule se voit attribuer initialement de manière aléatoire (selon une distribution de Boltzmann) une position de son centre de masse $\vec{q}_{\text{im}}(t=0)$, avec la contrainte qu'elles soient au moins distantes de 7 Å afin d'éviter

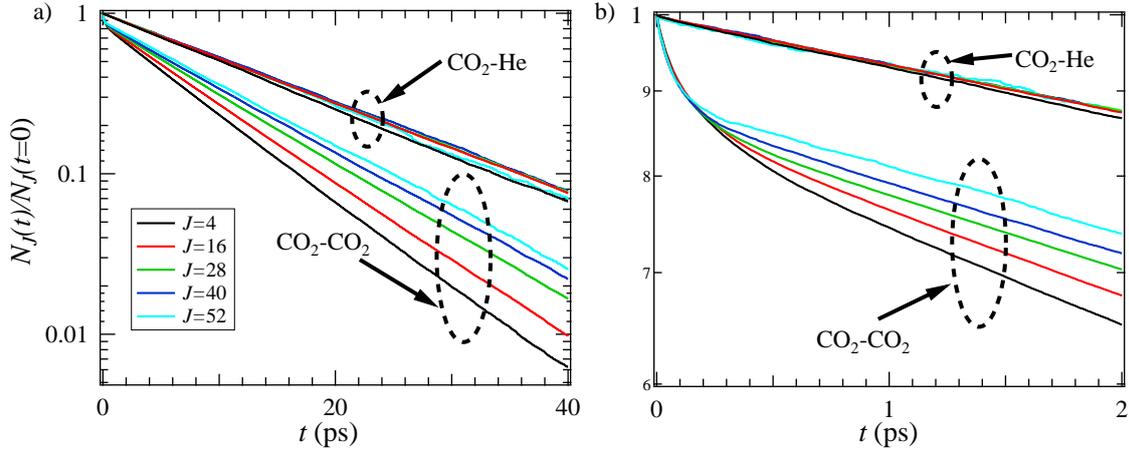


FIGURE 3.2 – (a) Évolution relative du nombre de molécules de CO_2 d'un état J à $t = 0$ et qui sont toujours dans ce même état à $t > 0$ pour CO_2 pur et $\text{CO}_2\text{-He}$, simulée pour une densité d de 5 amagat. (b) Mêmes simulations que (a) mais sur une échelle de temps réduite aux temps courts.

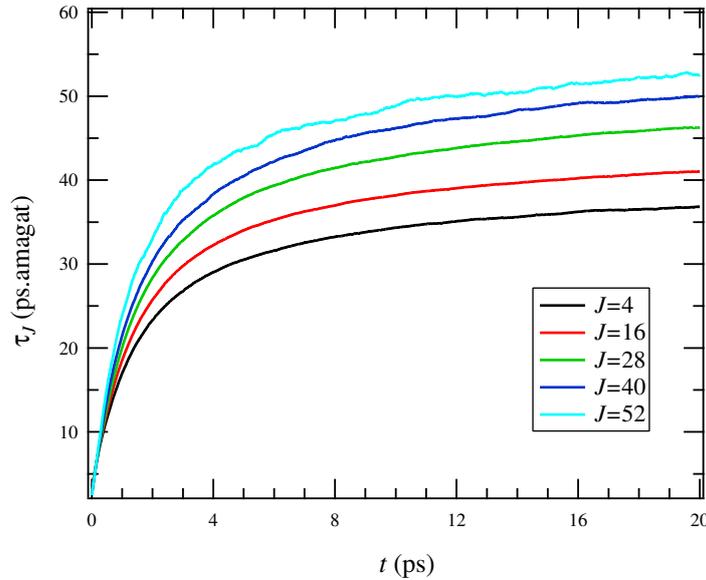


FIGURE 3.3 – Constantes de relaxation τ_J extraite des populations N_J de CO_2 pur de la figure 3.2.

que des molécules soient trop proches les unes des autres. En effet, cela aurait pour conséquence de faire diverger la température du fait de potentiels d'interactions entre les molécules trop importants. Une vitesse de translation $\vec{v}(t) = \vec{q}_m(t=0)$ est ensuite appliquée ainsi qu'un vecteur unitaire $\vec{u}_m(t=0)$ orienté selon l'axe de la molécule et une vitesse angulaire $\vec{\omega}_m(t=0)$. Pour connaître l'évolution du système au cours du temps, la force $\vec{F}_m(t)$ et le couple $\vec{\tau}_m(t)$, exercés par les forces extérieures appliquées aux molécules, sont calculés. $\vec{F}_m(t)$ et $\vec{\tau}_m(t)$ proviennent d'une part des interactions avec le champ laser qui induit pour chaque molécule un dipôle $\vec{\mu}_m(t)$ et un couple $\vec{\tau}_m(t) = \vec{\mu}_m(t) \wedge \vec{E}(t)$, et d'autre part des interactions avec d'autres molécules voisines, calculées en utilisant les potentiels intermoléculaires obtenus [88-91] pour les systèmes $\text{CO}_2\text{-He}$, CO_2 pur, HCl-He et HCl pur, respectivement. Le couple est calculé [80] à partir des caractéristiques expérimentales de l'impulsion laser utilisée en appliquant les anisotropies de polarisabilité $\Delta\alpha(\text{CO}_2) = 15 \text{ a}_0^3$ [92] et $\Delta\alpha(\text{HCl}) = 1,6 \text{ a}_0^3$ [93]. Les molécules sont

considérées comme des rotateurs rigides, et dans le cas de HCl et CO₂ infiniment dilués dans l'hélium, seules les interactions CO₂–He et HCl–He sont prises en compte. Si la formation des échos d'alignement est un phénomène classique [51, 52, 87], ce n'est pas le cas des transitoires d'alignement générés par une seule impulsion qui résultent de la quantification des vitesses de rotation. Modéliser de manière classique la dynamique moléculaire du système pour les transitoires d'alignement nécessite donc une requantification des énergies rotationnelles [80]. C'est à dire que l'on modifie les vitesses angulaires de rotation de manière à ce qu'elles correspondent à l'état quantique J le plus proche. Une fois le système complètement initialisé, on le laisse évoluer pendant 20 ps, temps de thermalisation, avant de l'exciter avec l'impulsion laser, pour laisser le temps au milieu « d'oublier » l'initialisation. Il est évident que les simulations CMDS prennent intrinsèquement en compte les effets non markoviens puisque le temps de 20 ps appliqué est suffisant pour observer des collisions à $t = 0$ sur CO₂ et HCl purs, initialement distantes d'au moins 7 Å. Elles incluent également les effets non séculaires [87]. Il est néanmoins possible de rendre le modèle séculaire ou markovien et ainsi de quantifier la différence sur la dynamique prédite. Le système peut en effet imiter un comportement markovien si l'impulsion laser est envoyée directement après l'initialisation des paramètres sans attendre 20 ps de thermalisation : les molécules n'ont alors pas le temps d'entrer en collision avec les molécules voisines avant l'interaction laser. Ceci est illustré sur la [figure 3.4](#) pour CO₂ pur, où la décroissance prédite par le modèle, rendu markovien, est maintenant bien exponentielle même avant 0,5 ps. De même, les simulations CMDS peuvent être rendues séculaires en éliminant progressivement la contribution au facteur d'alignement des molécules dont la vitesse de rotation a changé depuis la fin de l'impulsion laser en raison d'une collision. Plus de détails sur ce modèle classique peuvent être trouvés aux références [80, 87, 94].

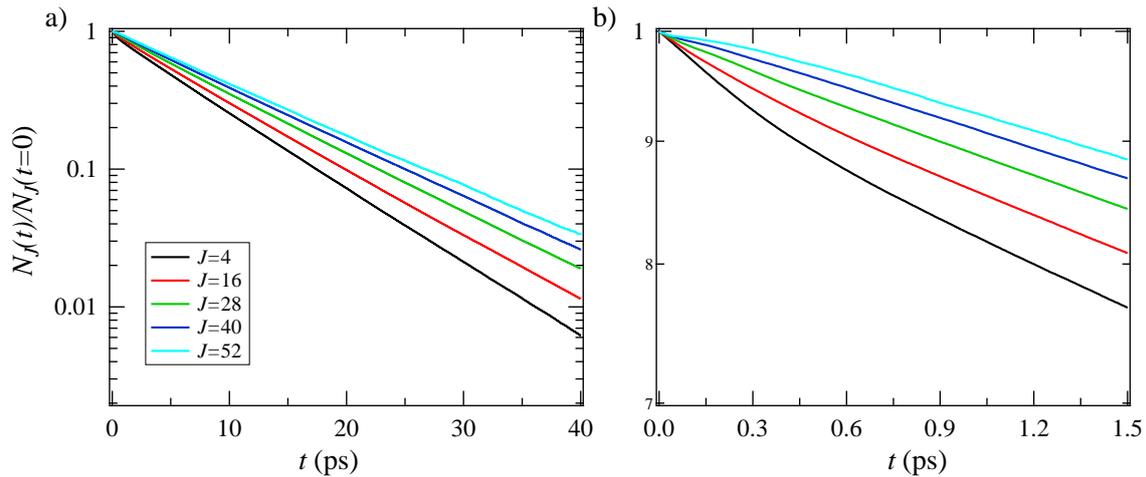


FIGURE 3.4 – Mêmes simulations que celles présentées sur la [figure 3.2](#) mais seulement pour CO₂ pur sous une approximation markovienne, sans attendre les 20 ps de thermalisation.

Cette méthode est relativement simple à mettre en place et a l'avantage de donner rapidement une idée du comportement d'un système mais elle est malheureusement limitée à des molécules lourdes, car la requantification du système nécessaire à cette étude ne peut pas donner de résultats précis pour des molécules légères. En effet, la requantification nécessite de "distribuer" les différentes vitesses angulaires des molécules dans l'état rotationnel qui correspond à l'énergie la plus proche, et cela n'est possible que pour des états nombreux et relativement proches les uns des autres. Une molécule légère avec des états très espacés donnera donc un résultat trop approximatif.

3.4.2 Modèle quantique

Le modèle quantique pour l'étude de dissipation après une impulsion laser a été abordé dans le [chapitre 1](#) dans le cadre des approximations markovienne et séculaire. Il n'a pas été possible d'inclure les effets non markoviens à ce modèle quantique, naturellement markovien, mais il peut prendre en

compte les effets non séculaires, au travers d'une matrice de relaxation collisionnelle construite à l'aide de l'approximation Energy Corrected Sudden (ECS). Les calculs présentés ci-dessous sont réalisés à température ambiante pour tous les J jusqu'à $J_{\max} = 60$ pour CO_2 et $J_{\max} = 13$ pour HCl [95]. Cette approche utilise dans un premier temps l'équation de Liouville-von-Neumann pour décrire l'évolution de l'opérateur de la matrice densité ρ au cours du temps après l'excitation laser tel que :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_{\text{int}}(t), \rho(t)] + \left(\frac{d\rho(t)}{dt} \right)_{\text{Coll}}, \quad (3.4)$$

où H_0 représente le Hamiltonien rotationnel et H_{int} le Hamiltonien d'interaction des molécules avec le champ laser détaillé dans le chapitre 1. L'équation 3.4 est résolue dans le domaine des temps en partant d'une distribution de population Boltzmannienne avant l'excitation laser selon :

$$\rho_{J'M, JM}(t < 0) = \frac{\delta_{J,J'} g_J \exp\left(\frac{-E_J}{k_B T}\right)}{\sum_J (2J+1) g_J \exp\left(\frac{-E_J}{k_B T}\right)}, \quad (3.5)$$

où T est la température, k_B la constante de Boltzmann, E_J l'énergie associée à un état J , et g_J le facteur de dégénérescence de spin nucléaire des niveaux J . Pour calculer le Hamiltonien d'interaction de l'équation 3.4 on applique les mêmes anisotropies de polarisabilité que celles utilisées dans la section 3.4.1 et les caractéristiques du laser utilisé pour les expériences. Le dernier terme de l'équation 3.4 est associé à la relaxation collisionnelle du système et s'écrit :

$$\left(\frac{d\rho_{J_f M', J_i M'}(t)}{dt} \right)_{\text{Coll}} = -d \sum_{J_f, J_i, M} \langle J_f' M', J_i' M' | \Lambda | J_f M, J_i M \rangle \rho_{J_f M, J_i M}(t), \quad (3.6)$$

où Λ représente la matrice de relaxation indépendante du temps (markovienne) et $\rho_{J_f M, J_i M}(t) = \langle JM | \rho(t) | J' M' \rangle$. On rappelle que les transferts entre cohérences se manifestent sous la forme d'éléments non diagonaux dans la matrice densité ρ et que ces effets sont pris en compte dans l'équation 3.6. Pour se placer sous une approximation séculaire il faut supprimer ces termes oscillants, c'est à dire fixer à 0 le terme $\langle J_f' M', J_i' M' | \Lambda | J_f M, J_i M \rangle$. Une fois que tous les éléments de la matrice densité sont connus le degré d'alignement $\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle(t)$ peut être calculé selon :

$$\left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle(t) = \sum_{J, M} \langle JM | \rho(t) \cos^2 \theta | JM \rangle = \sum_{J, M, J'} \langle JM | \rho(t) | J' M \rangle \langle J' M | \cos^2 \theta | JM \rangle. \quad (3.7)$$

Ce facteur d'alignement est donc calculé pour plusieurs densités d et on en extrait les valeurs des constantes de relaxation associées à chaque gaz ou mélanges de gaz étudiés dans ce chapitre. Une étude plus détaillée de ce modèle quantique peut être trouvée dans [95].

3.5 Résultats expérimentaux

3.5.1 Protocole expérimental

L'étude expérimentale des systèmes mentionnés précédemment est réalisée sous deux configurations différentes. Pour sonder la relaxation collisionnelle aux temps courts sur CO_2 pur, il est nécessaire, en raison de sa longue période rotationnelle, d'aligner les molécules à l'aide de deux impulsions laser (dénommées ci-dessous P_1 et P_2) retardées de τ_{12} , ce qui conduit à la formation de l'écho rotationnel [51, 67, 68] à $2\tau_{12}$. En revanche, la période rotationnelle de HCl (1,60 ps) est suffisamment courte pour permettre de suivre la relaxation à l'aide des transitoires d'alignement induits par une seule impulsion laser. Le dispositif expérimental et le laser utilisés sont les mêmes que ceux détaillés dans le chapitre 2 consacré à la détection et à la mesure du signal.

Pour sonder la dynamique collisionnelle des différents systèmes, on enregistre les échos (transitoires d'alignement) à délais τ_{12} (t_R) fixes en faisant varier la pression de gaz dans la cellule, comme illustré sur la figure 3.5 et on mesure leur amplitude. Lorsque l'on trace ces amplitudes en fonction de la densité

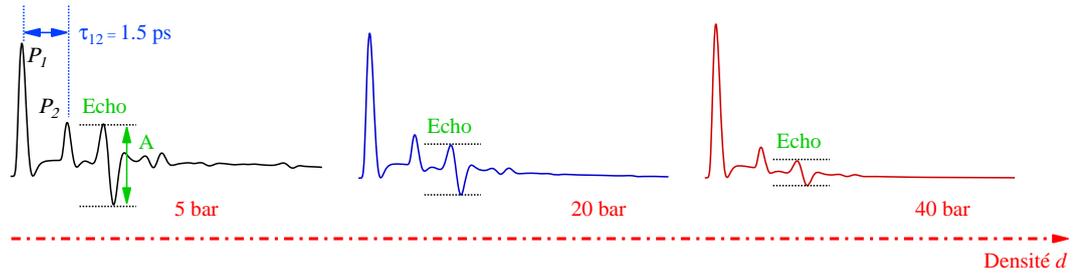


FIGURE 3.5 – Protocole expérimental pour la mesure des constantes de relaxation pour les différents gaz étudiés. Les amplitudes d'échos ou transitoires sont mesurés pour plusieurs densités d à délai τ_{12} fixe.

d nous obtenons une exponentielle décroissante dont l'ajustement nous permet d'extraire la valeur de la constante de relaxation. On répète ces mesures pour différents délais τ_{12} (t_R) ce qui nous permet d'observer l'évolution de la constante de relaxation des gaz, purs ou dilués dans l'hélium, au cours du temps. En ce qui concerne l'étude de CO_2 , pur ou dilué à 96% dans l'hélium, des échos sont enregistrés en choisissant des délais τ_{12} entre les deux impulsions pompes variant de 1,5 à 4,5 ps, de manière à ce que l'écho, apparaissant à $2\tau_{12}$ après P_1 , surgisse avant le premier transitoire d'alignement (situé à $t = 10,6$ ps). Les pressions utilisées varient entre 2 et 20 bar pour CO_2 pur et de 2 à 30 bar pour CO_2 -He. Les transitoires d'alignement apparaissant à t_R sont également enregistrés pour les mêmes pressions. La figure 3.6 présente les signaux enregistrés autour de deux échos (a) et deux transitoires d'alignement (b) pour CO_2 -He, normalisés par la densité d . Les éclaircissements estimés pour P_1 et P_2 sont 26 et 14 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivement, pour les échos, et 20 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'alignement à une seule pompe. Ces mêmes mesures sont enregistrées sur HCl pur et dilué à 95% dans l'hélium, pour lesquelles les pressions varient de 0,5 à 6 bar et de 5 à 40 bar, respectivement. Les éclaircissements de l'impulsion pompe sont compris entre 20 et 40 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Comme pour CO_2 -He, les signaux sont enregistrés sur HCl pur autour de deux transitoires pour plusieurs densités d puis normalisés par d , et sont présentés sur la figure 3.7 (b) et (c), accompagnés d'une trace longue d'alignement à 3 bar (a) qui, incidemment, correspond à la première trace d'alignement enregistrée de la molécule HCl.

Pour ces deux systèmes CO_2 -He et HCl pur, les amplitudes crête à crête normalisées des échos (transitoires) sont ensuite mesurées, en prenant soin de soustraire la décroissance de l'alignement permanent. Ces amplitudes suivent bien un comportement exponentiel en fonction de $2\tau_{12}d$ ou $t_R d$ comme cela est indiqué par les droites en échelle semi-logarithme de la figure 3.8. De ces droites il est possible d'extraire les constantes de relaxation τ_E (respectivement τ_R) associées à chaque écho (respectivement transitoire). De l'ensemble de ses mesures, l'on constate que les collisions ont le même impact sur les 2 transitoires de CO_2 -He puisque la valeur de la constante de relaxation τ_R obtenue est similaire. Néanmoins, il n'en va pas de même pour les temps courts, qui correspondent aux séries des échos mesurés à $2\tau_{12} = 3,84$ ps et $2\tau_{12} = 8,34$ ps et qui présentent deux valeurs de τ_E très éloignées l'une de l'autre. Cette même dissimilitude est observée sur HCl pur, où les τ_R obtenues pour le 5^{ème} et le 13^{ème} transitoires sont différentes. Cette variation des valeurs de constantes de relaxation en fonction du temps illustre clairement que la dynamique collisionnelle ne peut pas être fidèlement représentée par un modèle de simple décroissance exponentielle sur des transitoires d'alignement. Les échos ou transitoires observés aux temps courts contiennent des informations sur le comportement non markovien et non séculaire du système moléculaire. Les quatre systèmes présentés en début de ce chapitre sont donc sondés aux temps courts, et les résultats expérimentaux qui en découlent sont comparés aux deux modèles théoriques détaillés dans la section précédente. Chaque modèle a été simulé en prenant en compte ou en négligeant les approximations markovienne ou séculaire, ce qui conduit à quatre prédictions théoriques différentes pour chaque gaz ou mélange de gaz que l'on compare à la courbe expérimentale.

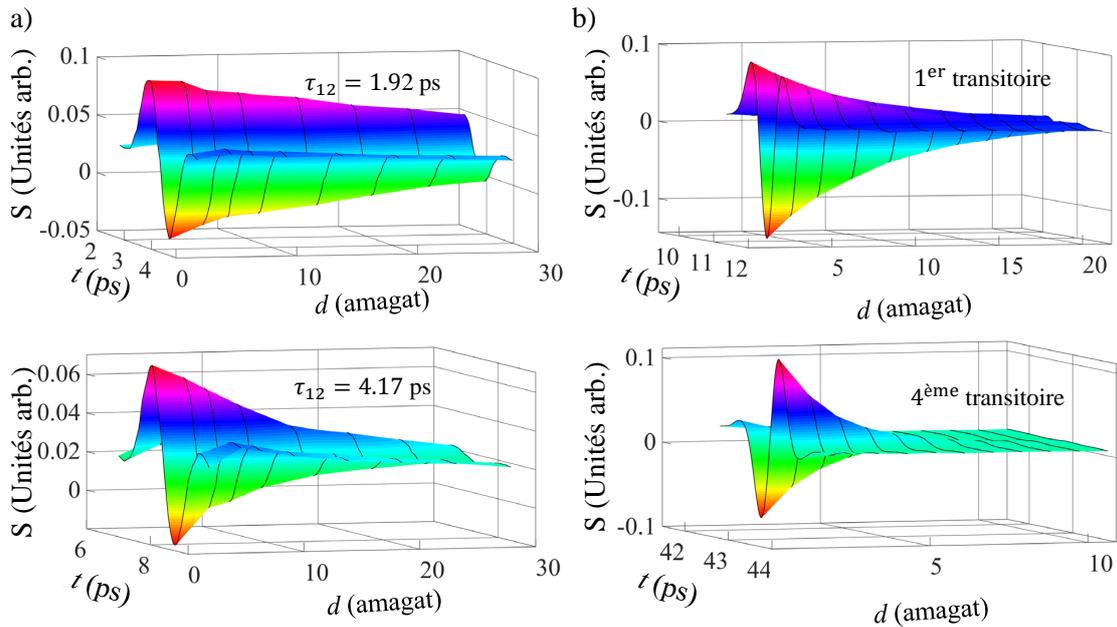


FIGURE 3.6 – Représentations 3D de traces temporelles d'échos (a) et de transitoires d'alignement (b) enregistrées dans $\text{CO}_2(4\%)\text{-He}(96\%)$ et normalisées par la densité d . Traces enregistrées autour de l'écho à $t = 2\tau_{12}$ pour $\tau_{12} = 1,92$ et $4,17$ ps et pour le transitoire d'alignement autour du 1^{er} et du 4^{ème} transitoire à $t = 10,7$ et $42,7$ ps. Les lignes noires indiquent les densités d pour lesquelles les mesures sont réalisées.

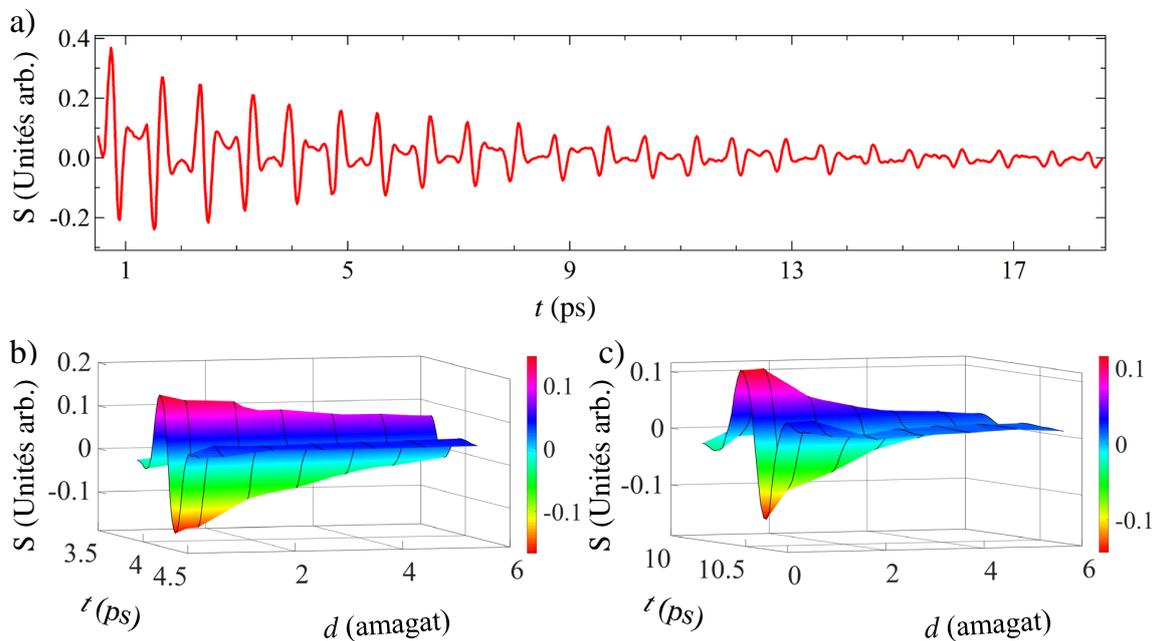


FIGURE 3.7 – (a) Trace d'alignement mesurée dans 3 bar d'HCl pur pour un éclairage laser d'environ $20 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Représentations 3D des signaux normalisés par la densité mesurés pour différentes densités d autour du (b) 5^{ème} et (c) 13^{ème} transitoire à $t = 4,05$ et $10,45$ ps, respectivement. Les lignes noires visibles sur (b) et (c) indiquent les densités d auxquelles les traces sont enregistrées.

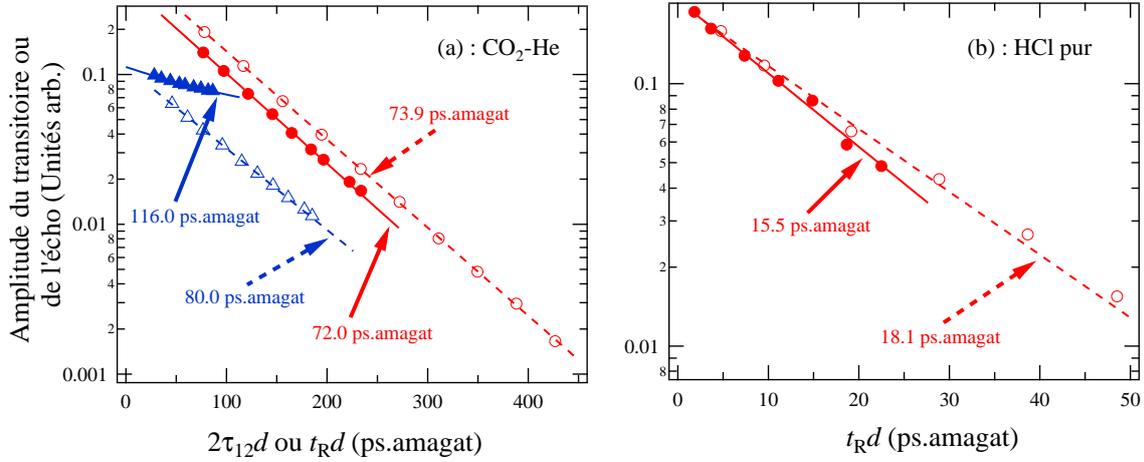


FIGURE 3.8 – (a) Amplitudes normalisées par la densité du 1^{er} (cercles rouges pleins) et du 4^{ème} (cercles rouges ouverts) transitoire d’alignement et de l’écho pour $\tau_{12}=1,92$ ps (triangles bleus pleins) et $\tau_{12}=4,17$ ps (triangles bleus ouverts) pour CO₂-He en fonction de $2\tau_{12}d$ ou $t_R d$. (b) Cette figure présente les mêmes résultats que ceux présentés en (a) mais sur le 5^{ème} (cercles rouges pleins) et 13^{ème} (cercles rouges ouverts) transitoire d’alignement à $t_R = 4,05$ et $10,45$ ps, respectivement, pour HCl pur. Les lignes tirets associées correspondent aux ajustements exponentiels.

3.5.2 CO₂-He : système non séculaire et markovien

La figure 3.9 présente de manière plus détaillée les différentes étapes permettant d’obtenir les constantes de relaxation sur CO₂-He. On enregistre dans un premier temps l’écho pour plusieurs pressions à délai τ_{12} fixe (a). En traçant l’amplitude normalisée du signal mesuré en fonction de la densité d on peut obtenir la constante de relaxation en appliquant un ajustement exponentiel $\exp[-t_R d / \tau_E(t_R)]$ (b). On recommence ces mesures pour plusieurs délais τ_{12} . On obtient finalement les courbes présentées sur la figure 3.10 (a) en comparaison avec le modèle quantique et sur la figure 3.10 (b), où les données expérimentales sont comparées au modèle classique.

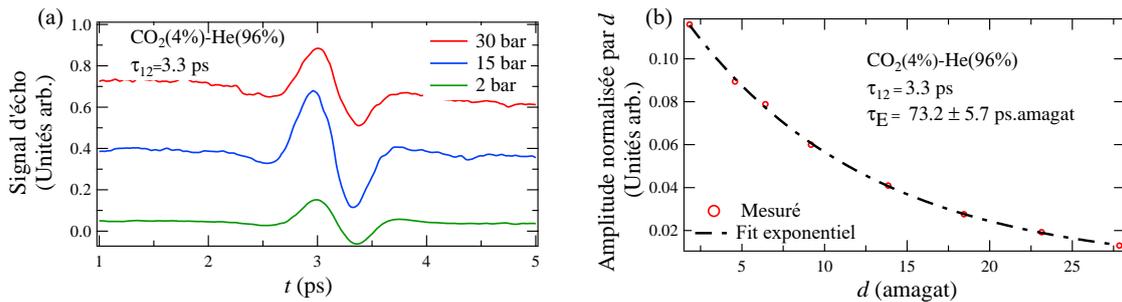


FIGURE 3.9 – (a) Exemples de traces d’échos mesurées sur le mélange CO₂(4%)-He(96%) pour des valeurs de pressions de 30, 15 et 2 bar à $\tau_{12} = 3,3$ ps. (b) Amplitudes des échos mesurées en (a) normalisées par la densité (cercles rouges ouverts) et ajustées exponentiellement (tirets noirs) pour en extraire la constante de relaxation τ_E . La valeur de τ_E mesurée ici est celle du mélange de gaz CO₂(4%)-He(96%) et ne correspond donc pas à celle montrée sur la figure 3.10, qui elle présente les valeurs de CO₂(4%)-He(96%) recalculées pour CO₂ infiniment dilué dans l’hélium.

Les valeurs des constantes de relaxation τ_E présentées sur la figure 3.10 correspondent aux valeurs pour CO₂ infiniment dilué dans l’hélium (cercles noirs). Étant donné qu’il n’est pas possible de mesurer expérimentalement ces quantités, les constantes sont mesurées dans un premier temps dans un

mélange $\text{CO}_2(4\%)\text{-He}(96\%)$ puis recalculées pour un mélange infiniment dilué avec leur barre d'erreur correspondante. Le calcul est détaillé dans la [section 3.5.6](#), où les valeurs de τ_E pour le gaz infiniment dilué sont obtenues à partir des τ_E mesurées sur CO_2 pur, visibles sur la [figure 3.12](#). Comme nous l'avons expliqué en début de chapitre, l'approximation markovienne est valide pour le mélange $\text{CO}_2\text{-He}$ (voir la [figure 3.2](#)), les simulations numériques de la constantes de relaxation τ_E obtenues avec ou sans cette hypothèse se superposent de sorte que seule l'hypothèse de sécularité influence la prédiction théorique. Les prédictions non séculaires (symboles pleins) prévoient une modification importante de la constante de relaxation aux temps courts, en très bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement comme montré sur la [figure 3.10](#). En revanche, l'approximation séculaire (symboles ouverts) conduit à des résultats en désaccord avec l'expérience sur la fenêtre de délais τ_{12} étudiée. En effet, négliger les transferts entre les cohérences qui ont lieu lors des collisions entraîne une constante de relaxation quasi indépendante du temps ce qui n'est pas la tendance observée au temps courts (avant 10 ps). La constante de relaxation est ainsi sous estimée au début du processus de dissipation, mais cette valeur constitue toutefois bien la valeur asymptotique réelle après 10 ps. Ces résultats confirment l'importance de l'influence des effets non séculaires sur $\text{CO}_2\text{-He}$ aux temps courts.

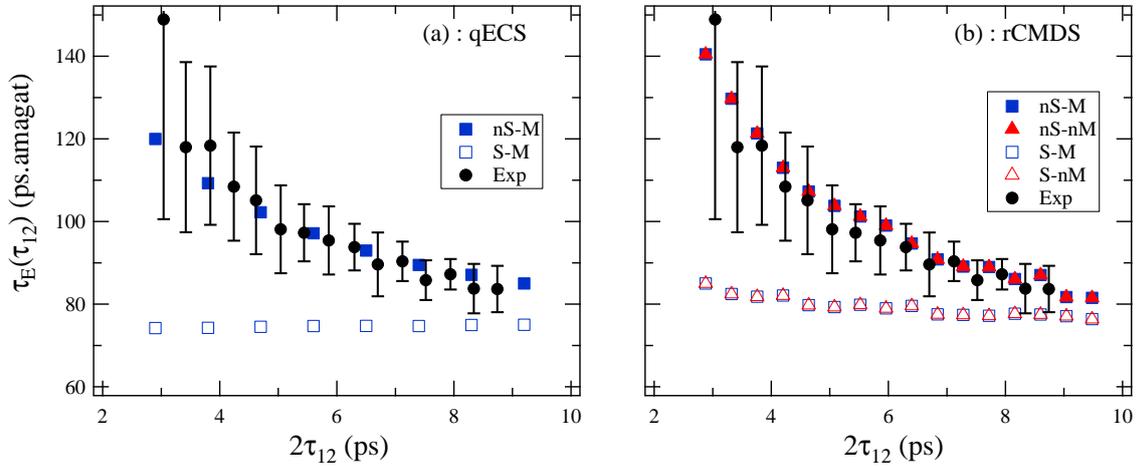


FIGURE 3.10 – Constantes de relaxation collisionnelle mesurées à partir des échos d'alignement pour différents $2\tau_{12}$ sur un mélange infiniment dilué $\text{CO}_2\text{-He}$. Les cercles noirs pleins correspondent aux valeurs expérimentales accompagnées de leurs barres d'erreurs à 2 écarts types, les autres symboles sont déterminés par la théorie (a) ECS quantique et (b) CMDS classique. Les échelles verticales sont les mêmes et les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle non séculaire et non markovien (nS-nM, triangles rouges pleins), à un modèle séculaire et non markovien (S-nM, triangles rouges ouverts), à un modèle non séculaire et markovien (nS-M, carrés bleus pleins) et à un modèle séculaire et markovien (S-M, carrés bleus ouverts). Pour $\text{CO}_2\text{-He}$, l'approche non séculaire et markovienne est celle qui est le plus en accord avec les résultats expérimentaux, conformément aux prédictions théoriques.

3.5.3 CO_2 pur : système non séculaire et non markovien

Les mesures expérimentales pour CO_2 pur sont réalisées suivant les mêmes étapes que précédemment pour obtenir les constantes de relaxation pour plusieurs délais τ_{12} , comme montré sur la [figure 3.11](#), où le délai τ_{12} vaut 3,3 ps. On remarque que l'exponentielle sur la [figure 3.11 \(b\)](#) décroît plus vite que pour $\text{CO}_2\text{-He}$ ce qui entraîne une constante de relaxation τ_E plus faible.

L'évolution de la constante de relaxation τ_E en fonction du délais $2\tau_{12}$ est présentée sur la [figure 3.12](#). On constate que les résultats expérimentaux présentent le meilleur accord avec les prédictions non séculaire et non markovienne (triangles rouges) sur la [figure 3.12 \(b\)](#). Les modèles séculaire et markovien entraînent en revanche des divergences importantes aux temps courts, avant de devenir valides pour les délais plus longs, que se soit pour la prédiction du modèle quantique que du modèle classique. Comme pour $\text{CO}_2\text{-He}$ l'approche séculaire conduit à une sous estimation de la constante de relaxation

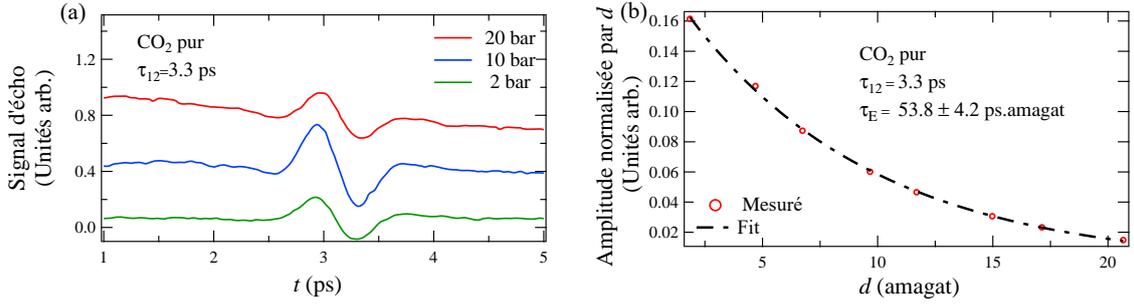


FIGURE 3.11 – (a) Exemples de traces d'échos mesurées sur CO_2 pur pour des valeurs de pressions de 20, 10 et 2 bar à $\tau_{12} = 3,3$ ps. (b) Amplitudes des échos mesurées en (a) normalisées par la densité (cercles rouges ouverts) et ajustées exponentiellement (tirets noirs) pour en extraire la constante de relaxation τ_E .

τ_E donc à une surestimation du taux de décroissance des échos, lorsque l'on ignore les échanges entre les cohérences aux temps courts qui ralentissent le phénomène de relaxation de l'alignement. L'approche markovienne va elle avoir l'effet inverse, la non prise en compte des collisions en cours entre les molécules lorsque le système est excité par la première impulsion laser conduit à sous estimer le taux de décroissance donc surestimer la valeur de la constante de relaxation τ_E . Ces effets non séculaires et non markoviens se compensent ainsi presque mutuellement comme on peut le voir sur la figure 3.12 (b) (triangles rouges), où les prédictions théoriques non séculaire et non markovienne conduisent à une constante de relaxation τ_E quasi indépendante du délai τ_{12} , confirmé par les résultats expérimentaux.

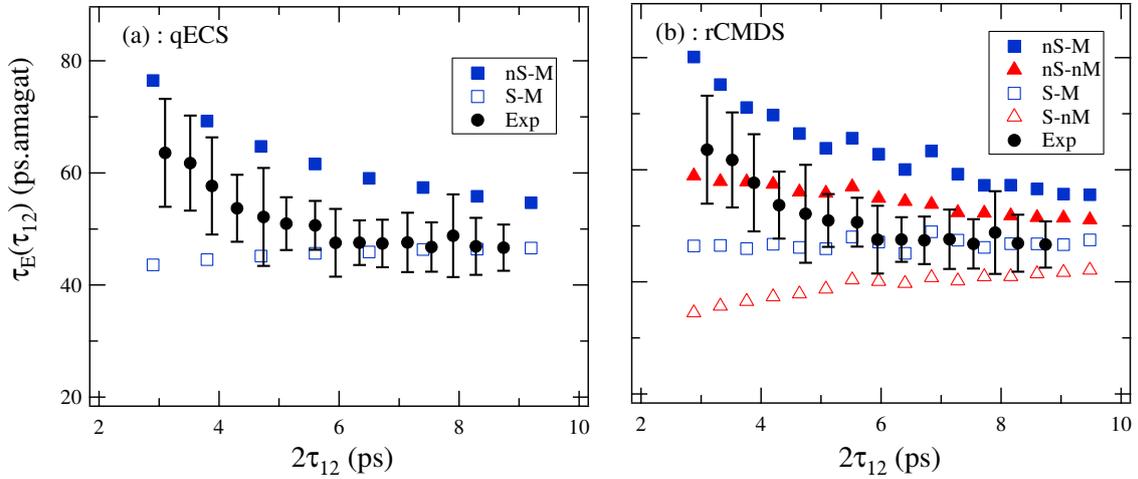


FIGURE 3.12 – Constantes de relaxation collisionnelle mesurées à partir des échos d'alignement pour différents $2\tau_{12}$ sur CO_2 pur. Les cercles noirs pleins correspondent aux valeurs expérimentales accompagnées des barres d'erreurs associées (2 déviations standards), les autres symboles sont déterminés par la théorie (a) ECS quantique et (b) CMDS classique. Les échelles verticales sont les mêmes et les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle non séculaire et non markovien (nS-nM, triangles rouges pleins), à un modèle séculaire et non markovien (S-nM, triangles rouges ouverts), à un modèle non séculaire et markovien (nS-M, carrés bleus pleins) et à un modèle séculaire et markovien (S-M, carrés bleus ouverts). Pour CO_2 pur, l'approche non séculaire et non markovienne est celle qui est le plus en accord avec les résultats expérimentaux, conformément aux prédictions théoriques.

3.5.4 HCl–He : système séculaire et markovien

Comme expliqué dans la [section 3.5.1](#), la méthode de mesure diffère de celle utilisée pour CO₂ puisque la période de rotation de la molécule de HCl est suffisamment courte pour sonder la dynamique collisionnelle à l'aide des transitoires d'alignement produits par une seule impulsion pompe, méthode plus adaptée à ce cas et plus simple de mise en oeuvre. Les transitoires d'alignement sont enregistrés dans un premier temps sur un mélange de HCl(5%)–He(95%) pour plusieurs densités d afin d'en extraire la constante de relaxation τ_R , comme présenté sur la [figure 3.13](#). On voit clairement sur la [figure 3.13 \(b\)](#) que l'exponentielle décroît moins vite que pour CO₂ et CO₂–He, ce qui indique un taux de relaxation faible et donc une constante de relaxation τ_R élevée.

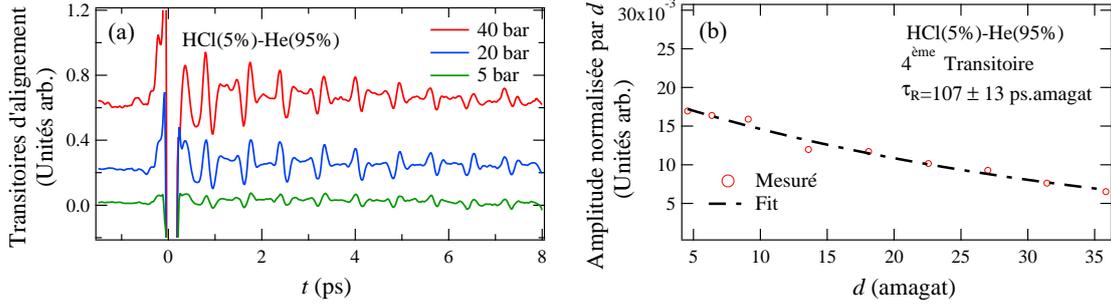


FIGURE 3.13 – (a) Exemples de traces de transitoires d’alignement mesurées sur le mélange de HCl(5%)–He(95%) pour des valeurs de pressions de 40, 20 et 5 bar. (b) Amplitudes du 4^{ème} transitoire mesurées en (a) normalisées par la densité (cercles rouges ouverts) et ajustées exponentiellement (tirets noir) pour en extraire la constante de relaxation τ_R . Comme pour CO₂(4%)–He(96%), la valeur de τ_R correspond à celle du mélange HCl(5%)–He(95%) et diffère donc de celle présentée sur la [figure 3.14](#) pour HCl infiniment dilué dans l’hélium.

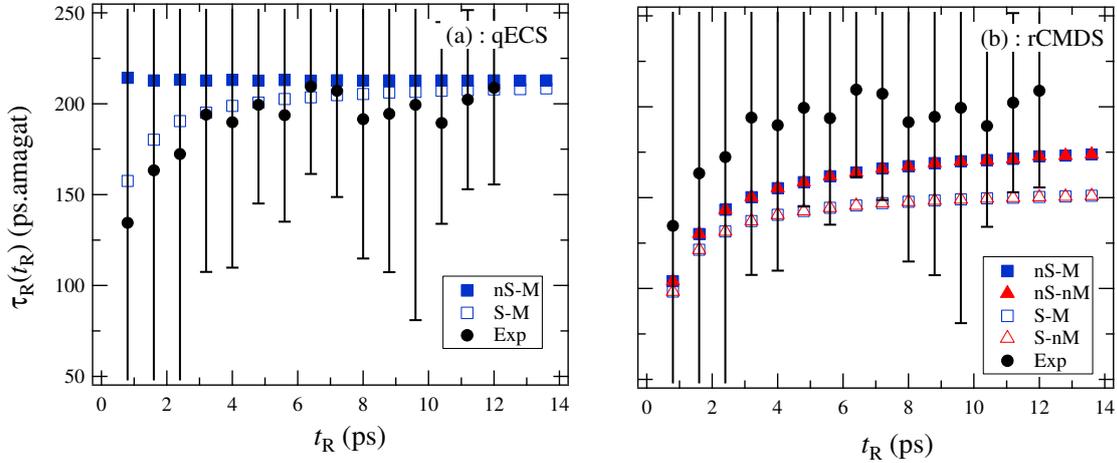


FIGURE 3.14 – Constantes de relaxation collisionnelle mesurées à partir des échos d’alignement pour différents t_R sur HCl–He. Les cercles noirs pleins correspondent aux valeurs expérimentales accompagnées des barres d’erreurs associées (2 déviations standards), les autres symboles sont déterminés par la théorie (a) ECS quantique et (b) CMDS classique. Les échelles verticales sont les mêmes et les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle non séculaire et non markovien (nS-nM, triangles rouges pleins), à un modèle séculaire et non markovien (S-nM, triangles rouges ouverts), à un modèle non séculaire et markovien (nS-M, carrés bleus pleins) et à un modèle séculaire et markovien (S-M, carrés bleus ouverts). Pour HCl–He, l’approche séculaire et markovienne est celle qui est le plus en accord avec les résultats expérimentaux, conformément aux prédictions théoriques.

Pour le mélange de HCl infiniment dilué dans l’hélium, les constantes de relaxation τ_R mesurées pour

différents délais t_R sont présentées sur la [figure 3.14](#). Les barres d'erreur très importantes comparées à celles déterminées sur $\text{CO}_2\text{-He}$ et CO_2 pur, ou même par rapport à celles mesurées sur HCl pur dans la section suivante, proviennent du fait que les constantes de relaxation pour $\text{HCl}(5\%)\text{-He}(95\%)$ sont en général deux fois plus petites que pour HCl infiniment dilué dans l'hélium, comme expliqué dans la [section 3.5.6](#). En effet, les constantes de relaxation obtenues sur HCl pur sont environ dix fois plus faibles que celles déterminées sur HCl-He , et donc la contribution des interactions HCl-HCl à la relaxation de l'alignement est bien plus importante que celles de HCl-He , ce qui explique cette différence significative entre l'infiniment dilué et une dilution à 5%. Il est important de préciser que, même si ces incertitudes sont rigoureusement évaluées, elles semblent surestimées lorsque l'on observe l'évolution régulière des valeurs moyennes expérimentales avec le temps (ici les différentes récurrences d'alignement t_R).

On peut relever que pour HCl-He , comme pour $\text{CO}_2\text{-He}$, le système présente un comportement markovien, donc les prédictions théoriques obtenues avec ou sans cette approximation et présentées sur la [figure 3.14](#) sont les mêmes. Les résultats expérimentaux et modèles théoriques confirment que les effets non séculaires disparaissent rapidement en atteignant très tôt la valeur du plateau, ce qui fait de HCl-He un système plutôt séculaire et markovien. Contrairement au modèle quantique ECS, les prédictions théoriques séculaires et non séculaires du modèle classique CMDS ne convergent pas vers les mêmes valeurs de plateau aux temps longs (voir [figure 3.14 \(b\)](#)). Cette différence vient de la procédure pour rendre le système séculaire avec le modèle classique. En effet pour le modèle quantique, rendre le système séculaire équivaut à négliger les termes de la matrice de relaxation qui couplent des éléments de la matrice densité oscillant à des fréquences différentes [96, 97]. Cela n'inclue donc pas les collisions dont le J est conservé mais dont le M est modifié. Si pour ce modèle on néglige également ces dernières, on obtient la même différence au niveau des valeurs asymptotiques que le modèle classique.

3.5.5 HCl pur : système séculaire et non markovien

Pour les expériences menées sur HCl pur, la méthode de mesure est la même que celle utilisée sur HCl-He , comme montré sur la [figure 3.15](#). Contrairement à HCl-He , on voit clairement sur la [figure 3.15 \(b\)](#) que l'exponentielle décroît très vite ce qui explique la faible valeur de τ_R obtenue.

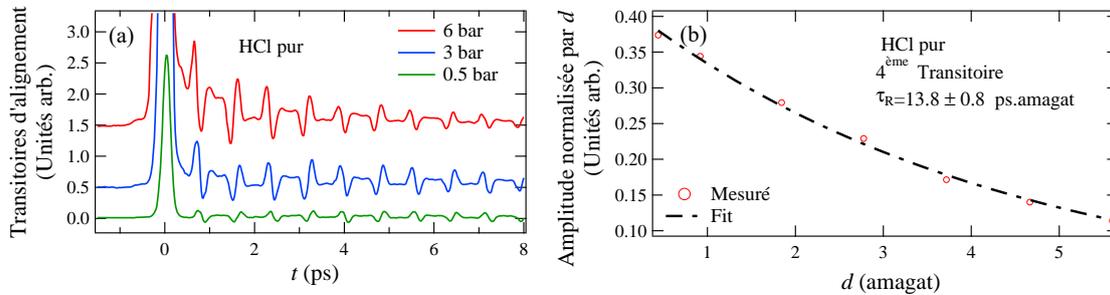


FIGURE 3.15 – (a) Exemples de traces de transitoires d'alignement mesurées sur HCl pur pour des valeurs de pressions de 6, 3 et 0,5 bar. (b) Amplitudes du 4^{ème} transitoire mesurées en (a) normalisées par la densité (cercles rouges ouverts) et ajustées exponentiellement (tirets noirs) pour en extraire la constante de relaxation τ_R .

Les constantes de relaxation obtenues sur HCl pur sont présentées sur la [figure 3.16](#). On rappelle qu' HCl devient un système séculaire très rapidement, donc les prédictions théoriques obtenues avec ou sans cette approximation donnent les mêmes résultats. En revanche, HCl pur est fortement non markovien, comme expliqué à la [section 3.3](#), en raison de l'interaction dipôle-dipôle forte et à longue portée. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux. En effet, si l'on compare aux prédictions du modèle classique sur la [figure 3.16 \(b\)](#), les constantes de relaxation mesurées expérimentalement suivent parfaitement le modèle non markovien, et présentent un désaccord important aux temps courts avec le modèle markovien. Ce désaccord avec le modèle markovien est bien confirmé par le modèle quantique sur la [figure 3.16](#), pour lequel il est rappelé que l'on ne peut pas modéliser un comportement non

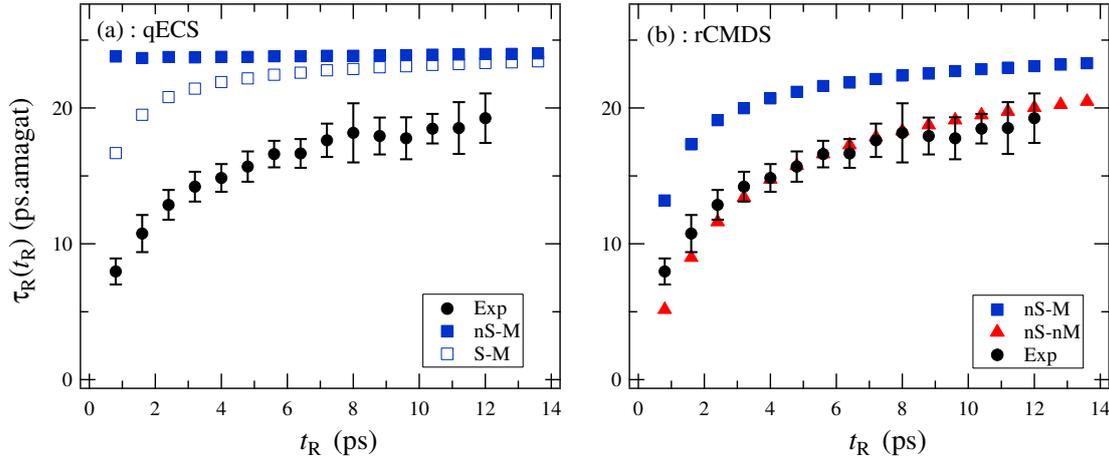


FIGURE 3.16 – Constantes de relaxation collisionnelle mesurées à partir des échos d’alignement pour différents t_R sur HCl pur. Les cercles noirs pleins correspondent aux valeurs expérimentales accompagnées des barres d’erreurs associées (2 déviations standards), les autres symboles sont déterminés par la théorie (a) ECS quantique et (b) CMDS classique. Les échelles verticales sont les mêmes et les résultats expérimentaux sont comparés à un modèle non séculaire et non markovien (nS-nM, triangles rouges pleins), à un modèle séculaire et non markovien (S-nM, triangles rouges ouverts), à un modèle non séculaire et markovien (nS-M, carrés bleus pleins) et à un modèle séculaire et markovien (S-M, carrés bleus ouverts). Pour HCl pur, l’approche séculaire et non markovienne est celle qui est le plus en accord avec les résultats expérimentaux, conformément aux prédictions théoriques.

markovien, et qui sous estime donc la décroissance des transitoires aux temps courts. Ces effets non markoviens présents à court terme sur HCl pur augmentent considérablement le taux de décroissance collisionnelle puisque la valeur asymptotique pour les longs délais est environ trois fois plus importante que celle mesurée pour le premier transitoire à $t_R = 0,8$ ps. Comme pour les autres systèmes étudiés dans ce chapitre, l’approximation markovienne devient progressivement valable après une dizaine de ps.

3.5.6 Détermination des barres d’erreurs

Les valeurs expérimentales des constantes de relaxation présentées pour HCl–He et CO₂–He correspondent à des valeurs infiniment diluées. Or, les mesures ont été réalisées dans des conditions expérimentales différentes, où les gaz purs sont dilués à 5% ou 4% dans de l’hélium, respectivement. Il faut donc recalculer les valeurs en infiniment diluées et les barres d’erreurs correspondantes.

Soit une série de données notée i obtenue en enregistrant un transitoire d’alignement (HCl–He) ou un écho (CO₂–He) produit à un délai t_n pour différentes densités de gaz en faisant varier la pression dans la cellule. Pour chaque délai t_n , un ajustement par l’exponentielle $\exp\left(-\frac{dt_n}{\tau_i(t_n)}\right)$ est appliqué afin d’extraire la constante de relaxation $\tau_i(t_n)$ de l’amplitude crête à crête du transitoire (ou de l’écho) avec une barre d’erreur $\sigma_i(t_n)$ correspondant à 2 écarts types. Pour réduire l’incertitude sur la détermination de la constante de relaxation, cette mesure est répétée N fois. On peut alors déduire une meilleure estimation de cette constante [98] à partir de la valeur moyenne pondérée suivante :

$$\tau(\tau_i(t_n)) = \frac{\sum_{i=1}^N W_i \tau_i(t_n)}{\sum_{i=1}^N W_i}, \quad (3.8)$$

avec une incertitude associée :

$$\sigma(t_n) = \left(\sum_{i=1}^N W_i \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.9)$$

Dans ces relations les coefficients de pondération sont calculés selon $W_i = 1/\sigma_i^2(t_n)$, qui dépendent du carré de l'incertitude de la valeur mesurée. Une mesure bien moins précise contribue donc moins au résultat final. Ce protocole est tout d'abord appliqué pour un gaz pur (CO_2 ou HCl), ce qui permet d'extraire une constante de temps $\tau_{100\%}(t_n) \pm \sigma_{100\%}(t_n)$. Pour un mélange gazeux c'est la constante de relaxation $\tau_{X\%}(t_n) \pm \sigma_{X\%}(t_n)$ de $X\%$ de molécules (CO_2 ou HCl) diluées dans $(100-X)\%$ d'hélium qui est calculée. Les constantes de relaxation $\tau_{0\%}$ correspondant aux molécules infiniment diluées dans l'hélium sont ensuite calculées en utilisant la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{X\%}} = \frac{C_{\text{Mol}}}{\tau_{100\%}} + \frac{C_{\text{He}}}{\tau_{0\%}}, \quad (3.10)$$

où $C_{\text{Mol}} = X/100$ et $C_{\text{He}} = 1 - X/100$ correspondent à la concentration de molécules et d'atomes d'hélium, respectivement. L'incertitude à deux écarts types de cette constante de relaxation est obtenue selon l'équation suivante :

$$\sigma_{0\%} = \sqrt{\frac{\tau_{0\%}^4}{\tau_{X\%}^4} \frac{\sigma_{X\%}^2}{C_{\text{He}}^2} + \frac{C_{\text{Mol}}^2}{C_{\text{He}}^2} \frac{\tau_{0\%}^4}{\tau_{100\%}^4} \sigma_{100\%}^2}. \quad (3.11)$$

Pour des dilutions importantes ($C_{\text{Mol}}/C_{\text{He}} \ll 1$ où $C_{\text{He}} \simeq 1$), le calcul d'erreur peut être réduit à :

$$\sigma_{0\%} \approx \frac{\tau_{0\%}^2}{\tau_{X\%}^2} \sigma_{X\%}. \quad (3.12)$$

L'équation 3.12 montre que l'incertitude sur la constante de relaxation infiniment diluée est toujours plus importante que celle du mélange puisque l'on a toujours $\tau_{100\%} \leq \tau_{0\%}$ ce qui conduit à $\tau_{X\%} \leq \tau_{0\%}$. Son amplitude évolue également avec le carré du rapport $\tau_{0\%}/\tau_{X\%}$. Dans le cas du mélange CO_2 -He, ce rapport est proche de 1, alors que pour HCl -He, sa valeur maximale est d'environ deux. Cela explique les incertitudes beaucoup plus importantes sur la constante de relaxation de HCl -He par rapport à CO_2 -He. Le deuxième terme sous la racine de l'équation 3.12 est aussi significativement plus important dans le cas de HCl par rapport à CO_2 . Afin de réduire les barres d'erreur, les transitoires d'alignement (HCl et HCl -He) ont été mesurés jusqu'à 10 pressions totales et, dans le cas des échos (CO_2 et CO_2 -He), 15 délais entre les deux impulsions de la pompe.

3.6 Conclusion

Notre étude théorique et expérimentale de l'évolution temporelle de la décroissance des structures d'alignement induite par la pression dans des gaz purs ou mélangés, suite à une impulsion laser femtoseconde, a permis de mettre en évidence les limites des approximations séculaire et markovienne couramment utilisées dans ce type d'études. Les constantes de relaxations mesurées aux temps très courts (< 15 ps) après l'excitation démontrent que les effets non markoviens (ou non séculaires) peuvent avoir un impact significatif en accélérant (ou en ralentissant) la relaxation de l'alignement au début du processus de décohérence induite par les collisions. Sonder la dynamique collisionnelle directement dans le domaine temporel fournit directement des informations détaillées concernant l'influence des effets non séculaires et non markoviens sur la dissipation induite par les collisions. Dans ce domaine ces effets ont des signatures plus directes et dé-corrélées que dans le domaine spectral où l'information est renvoyée dans les pieds des raies pas toujours accessible simplement. Les accords entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux obtenus au sein de ce chapitre démontrent que notre approche se positionne comme un outil complémentaire pour tester les modèles spectroscopiques prenant en compte le recouvrement de raies (c'est-à-dire la non sécularité) et de la durée finie des collisions (c'est-à-dire la non markovianité). De plus, la méthode testée ici pourrait être étendue à des molécules plus complexes que les rotors linéaires, telles que NH_3 , H_2O ou les hydrocarbures par exemple, dont on sait que les spectres d'absorption doivent être modélisés au-delà des cadres séculaires et markoviens dans le cadre d'études de l'atmosphère de diverses planètes [81], ou encore comme dans le cadre de l'étude des molécules piégées ou déposées dans des nanogouttelettes d'hélium [99]. Enfin, l'approche utilisée dans ce travail semble prometteuse pour explorer l'influence des processus non markoviens sur la cinétique à court terme des réactions chimiques dans des gaz réactifs, ouvrant ainsi la voie à des études de chimie et de combustion.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications, dans le journal Physical Review A sous la référence

M. BOURNAZEL et al. « Non-Markovian collisional dynamics probed with laser-aligned molecules ». Dans : *Phys. Rev.A* 107.2 (2023), p. 023115 [94]

et dans le journal The Journal of Chemical Physics sous la référence

M. BOURNAZEL et al. « Quantum modeling, beyond secularity, of the collisional dissipation of molecular alignment using the energy-corrected sudden approximation ». Dans : *J. Chem. Phys* 158.17 (2023) [95]

Chapitre 4

Stratégie d'optimisation de l'amplitude des échos par mise en forme d'impulsions

Comme présenté dans le [chapitre 1](#), les échos rotationnels d'alignement moléculaire ont suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique depuis leur découverte [51, 52, 65, 67-69, 87, 94, 95, 100-104]. Cette avancée a permis de repousser les limites de l'alignement moléculaire « classique » en élargissant le champ des investigations vers des intervalles temporels extrêmement courts et des plages de pression très élevées. Par conséquent, les contraintes imposées par les constantes moléculaires ne constituent plus un obstacle. Il convient cependant de rappeler que l'enregistrement d'échos peut s'avérer fastidieux puisque l'amplitude de ce signal, si linéaire avec la première pompe, va dépendre du délai τ_{12} entre les deux faisceaux pompes et de l'éclairement de la deuxième [52, 67]. En effet, comme présenté dans le [chapitre 1](#), il existe pour chaque délai τ_{12} un éclairement I_2 de P_2 qui permet d'obtenir une amplitude optimale de l'écho qui reste relativement indépendante du délai τ_{12} sur une plage de quelques picosecondes. Cependant la recherche de cette valeur optimale peut considérablement allonger le temps nécessaire à l'acquisition des données. L'utilisateur peut également choisir de se restreindre à une fenêtre temporelle qui permet de maintenir l'écho à une amplitude relativement constante [52, 105], mais cela limite l'étude à une plage encore plus réduite de délais τ_{12} et cette approche n'est applicable que sur des molécules pour lesquelles la variation de l'amplitude de l'écho par rapport au délai reste relativement faible.

Ce chapitre propose donc une méthode visant à surmonter les limites énoncées précédemment pour obtenir à basse pression une amplitude d'écho constante au cours du temps. Cette approche repose sur l'utilisation d'un modulateur spatial de lumière (SLM) associé à un algorithme d'évolution pour créer une bi-impulsion dont le délai et l'éclairement optimaux sont automatiquement ajustés. Cette technique est utilisée dans un premier temps à très basse pression (0,10 bar) de N_2O pour générer des échos d'amplitude constante sur une fenêtre temporelle d'environ 15 ps, nettement plus importante que celle étudiée dans [52], et de réduire considérablement le temps d'acquisition des données. Cette méthode est ensuite appliquée pour sonder la dynamique collisionnelle en mesurant la constante de relaxation collisionnelle dans un mélange à pression élevée de $N_2O(5\%)-He(95\%)$.

4.1 Théorie

4.1.1 Mise en forme des impulsions

Dans l'optique d'optimiser le signal d'écho pour obtenir une amplitude constante sur une large plage temporelle, une idée consiste à créer une bi-impulsion depuis un unique faisceau au moyen d'une technique de mise en forme d'impulsions. La source laser initiale émettant des impulsions d'une durée d'environ 100 fs, il est donc impossible d'effectuer des modifications complexes de la forme

de l'impulsion directement dans le domaine temporel car il n'existe pas de modulateur suffisamment rapide. Toutefois, il est possible d'effectuer ces modifications dans le domaine spectral car les deux domaines sont reliés entre eux par transformée de Fourier, et la totalité des informations du champ électrique est ainsi accessible aussi bien via le domaine temporel que spectral. La modulation de l'amplitude et de la phase spectrale va s'appliquer via l'utilisation d'un SLM positionné dans le plan de Fourier d'une ligne $4f$ aussi appelée ligne à dispersion nulle [106]. Dans ce plan, les composantes spectrales sont séparées et focalisées permettant la double modulation (phase et amplitude) via le masque SLM programmable : la bi-impulsion est créée en ne modulant en phase et en amplitude qu'une moitié du spectre, laissant la deuxième partie intacte. La partie du faisceau non modifiée constituera donc la première impulsion pompe P_1 et la seconde moitié la deuxième impulsion pompe P_2 .

4.1.2 Montage expérimental

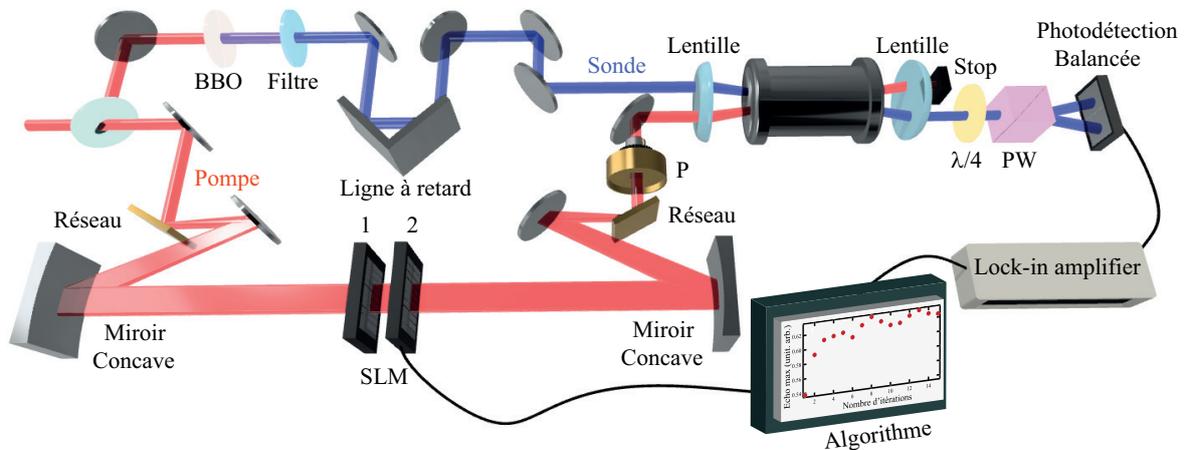


FIGURE 4.1 – Montage expérimental pompe sonde utilisé pour la création d'une bi-impulsion et l'optimisation de l'amplitude de l'écho. SLM : modulateur spatial de lumière composé de deux masques de cristaux liquides, P : polariseur, PW : prisme de Wollaston.

Le montage expérimental utilisé pour la mise en forme des faisceaux est présenté sur la [figure 4.1](#). Le dispositif laser utilisé est toujours le même que celui décrit dans le [chapitre 2](#). Dès la sortie laser le faisceau est divisé en deux : un faisceau « sonde » polarisé verticalement et un faisceau « pompe » également polarisé verticalement acheminé vers le dispositif de mise en forme pour la modulation. Ce dispositif de mise en forme repose sur les principes de l'optique de Fourier et en particulier la possibilité de réaliser une ligne à dispersion nulle. Dans cette configuration un réseau de diffraction (1600 traits/mm) est placé dans le plan focal objet d'une optique convergente (ici un miroir cylindrique de 400 mm de distance focale) afin d'obtenir dans le plan focal image les différentes composantes spectrales de l'impulsions, séparées et focalisées selon la dimension horizontale de ce plan. Dans cette configuration $2f$, le système optique réalise « une vraie transformée de Fourier » en champ et pas seulement en intensité, ce qui est impératif pour conserver la relation de phase entre les différentes composantes spectrales. Le montage est ensuite symétrisé afin de réaliser l'opération inverse et de recouvrer l'impulsion initiale en l'absence de modifications effectuées dans le plan médian aussi appelé plan de Fourier. Le réseau de diffraction peut être vu comme un coupleur optique, qui associe chaque composante spectrale de l'impulsion à une « fréquence spatiale » du champ incident dans le plan focal objet. Cette composante est alors imagée par le miroir à un point unique du plan de Fourier. De plus, il est à noter que dans le cas de notre montage, les fréquences qui composent l'impulsion évoluent quasi-linéairement avec la dimension horizontale de l'espace et donc avec le numéro de pixel du SLM, ce qui facilite la mise en forme.

L'utilisation d'un SLM à cristaux liquides comme modulateur à insérer dans le plan de Fourier est le seul moyen d'avoir un dispositif programmable en phase et en amplitude avec suffisamment

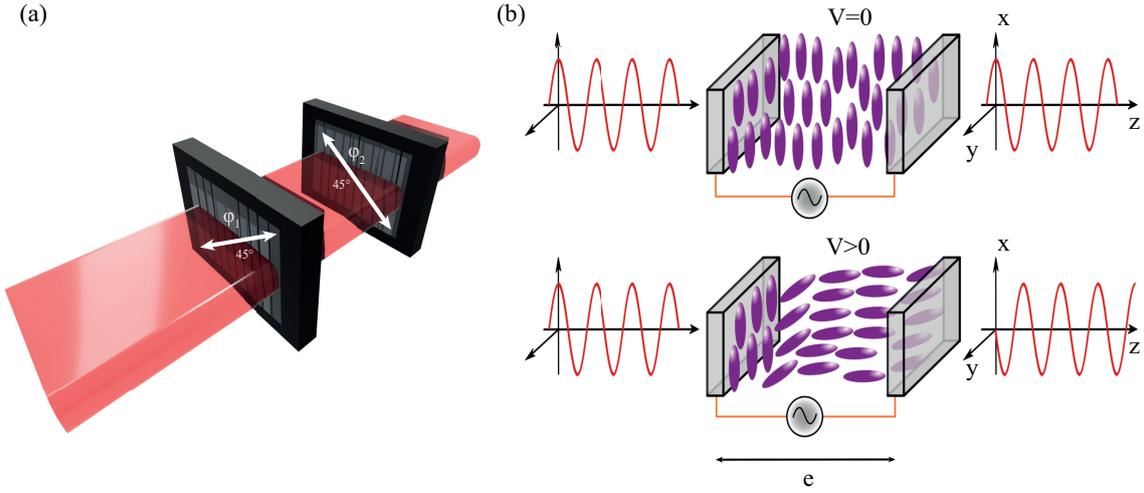


FIGURE 4.2 – (a) Structure détaillée du SLM. Les deux masques qui le composent sont en configuration croisée à $+45^\circ$ et -45° de l'axe x pour permettre de contrôler indépendamment l'amplitude et la phase. (b) Fonctionnement détaillé d'un masque du SLM. L'application d'un champ électrique extérieur aligne les molécules selon la direction de ce dernier. Leur orientation détermine la phase et la transmission appliquées.

de degrés de liberté. Chacun des deux masques de notre SLM (Jenoptik SLM320d) est constitué de cristaux liquides nématiques insérés entre deux couches de verre recouvertes d'oxyde d'indium-étain, transparent et excellent conducteur, qui servent d'électrodes. Ils sont constitués de 320 pixels contrôlés indépendamment les uns des autres et conçus pour travailler avec une polarisation incidente linéaire, soit horizontale soit verticale, ce qui est le cas ici. Pour le premier masque les molécules sont orientées à $+45^\circ$ [figure 4.2 (a)] et une tension de commande V permet de les orienter plus ou moins selon la direction de propagation z , comme illustré par la figure 4.2 (b) : un retard et une modification de polarisation ajustables sont alors introduits. Il en est de même avec le second masque à la différence que l'orientation des cristaux est -45° de l'axe x [figure 4.2 (a)]. Un simple calcul de matrice de Jones, montre qu'il est possible de contrôler indépendamment avec les deux tensions de commande la phase et la polarisation de chaque pixel (ie chaque composante spectrale de l'impulsion). La modulation de polarisation est transformée en modulation d'amplitude en sélectionnant en sortie de dispositif la polarisation horizontale (ou verticale) à l'aide d'un polariseur. Ainsi, en choisissant les tensions appliquées sur chaque pixel du SLM, il est possible de régler de manière précise la phase et l'amplitude du faisceau, et d'obtenir en sortie du dispositif de mise en forme une double impulsion dont le retard de la première impulsion avec la sonde reste inchangé, et dont le décalage temporel et la transmission de la seconde sont modifiés à souhait.

L'utilisation d'un masque programmable pixélisé a cependant quelques conséquences sur les mises en forme temporelles obtenues, et qui entraînent certaines limitations de la méthode comme nous allons le voir. Le déphasage obtenu en sortie du SLM est directement proportionnel à la différence de potentiel V appliquée à chaque pixel, et chaque pixel va se voir attribuer la phase suivante :

$$\varphi(V, \lambda) = 2\pi\Delta n(\lambda, V)\frac{e}{\lambda}, \quad (4.1)$$

où e correspond à l'épaisseur d'un masque, Δn à la biréfringence de l'indice de réfraction des cristaux liquides et λ à la longueur d'onde. Le SLM se comporte comme un filtre, caractérisé par sa fonction de transfert $H(\omega)$. Le champ spectral en sortie du SLM s'écrit alors :

$$E_{\text{out}}(\omega) = H(\omega)E_{\text{in}}(\omega), \quad (4.2)$$

et la réponse du filtre $H(\omega)$ peut s'écrire en terme d'amplitude $A(\omega)$ et de phase spectrale $e^{i\varphi(\omega)}$ selon :

$$H(\omega) = \sum_{n=1}^{n_{\text{pix}}} \Pi\left(\frac{\omega - \omega_n}{\Delta\omega}\right) A_n e^{i\varphi_n}, \quad (4.3)$$

avec $\Delta\omega$ la différence de fréquence entre deux pixels n et Π la fonction porte. Par transformée de Fourier inverse on retrouve le champ électrique en sortie du SLM :

$$E_{\text{out}}(t) = \text{sinc}\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right) \sum_{n=1}^{n_{\text{pix}}} A_n E_n e^{i(\omega_n t + \varphi_n)}. \quad (4.4)$$

La pixellisation du masque induit l'apparition de répliques [107-109] à un taux de répétition de $\Delta\tau_{\text{rep}} = 2\pi/\Delta\omega$. La dispersion dans le plan de Fourier a été calibrée expérimentalement. La variation de la fréquence est en très bonne approximation linéaire avec le numéro de pixel, et la dispersion par pixel est de $\Delta\nu = 61,2 \text{ GHz}\cdot\text{pix}^{-1}$. Les répliques apparaissent donc ici à 16,3 ps. Le terme en sinus cardinal $\text{sinc}(\frac{\Delta\omega t}{2})$ de l'équation (4.4) va lui déterminer la fenêtre temporelle disponible pour les délais τ_{12} sur le SLM. Pour illustrer les mises en forme produites par le dispositif et quantifier cet effet de répliques nous avons mesuré, dans un premier temps, le signal de corrélation croisée entre les impulsions pompes en sortie du SLM et l'impulsion sonde en exploitant l'effet Kerr dans l'argon. Ces mesures présentées sur la figure 4.3 sont enregistrées pour différentes phases appliquées $\varphi(\omega)$ et le même facteur de transmission $T(\omega) = 1$. On observe clairement sur cette figure les impulsions P_1 et P_2 séparées par un délai τ_{12} , ainsi que les répliques produites avant P_1 à $t = \tau_{12} - \Delta\tau_{\text{rep}}$. Au fur et à mesure que le délai τ_{12} augmente, l'éclairement de P_2 diminue selon la fenêtre temporelle sinus cardinal. Ces traces de corrélation croisée avec la sonde d'une durée de 100 fs nous permettent également de caractériser la durée des deux impulsions pompe P_1 et P_2 à $\sim 185 \text{ fs}$ (FWHM), ce qui est en bon accord avec le calcul (170 fs) obtenu à partir de $T(\omega)$ et $\varphi(\omega)$ appliqués au SLM.

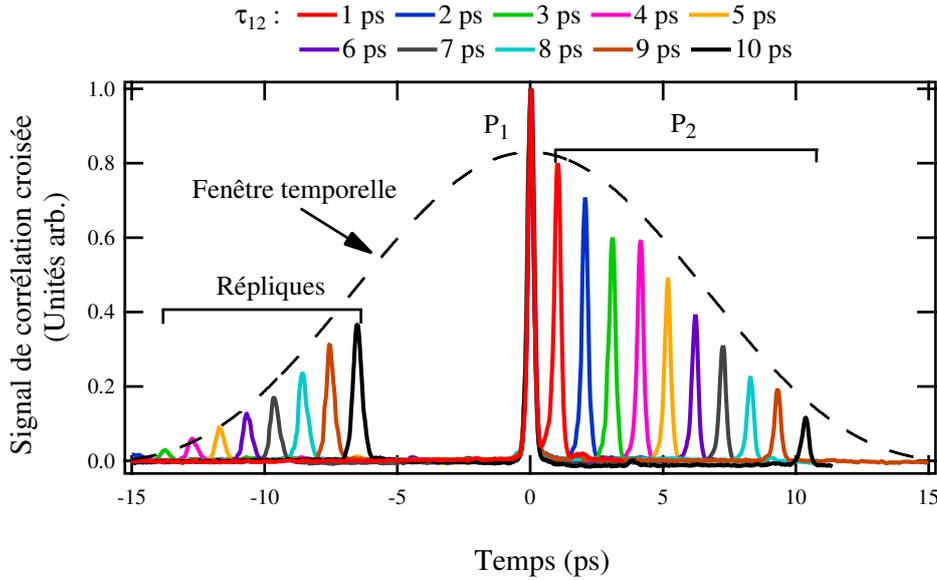


FIGURE 4.3 – Traces de corrélation croisée entre le train pompe, issu du dispositif de mise en forme d'une part, et l'impulsion sonde de l'autre. Ces traces sont obtenues via le montage expérimental en exploitant le signal Kerr dans l'argon. Les résultats présentés ici montrent différents délais τ_{12} générés entre P_1 ($t = 0$) et P_2 ($t > 0$). Les répliques observées ainsi que l'enveloppe temporelle en sinus cardinal sont des artefacts intrinsèques à la technique de mise en forme par un masque pixélisé.

En sortie du dispositif de mise en forme, le faisceau traverse un polariseur qui permet d'obtenir la modulation d'amplitude à partir de la modulation de polarisation comme évoqué précédemment. La polarisation est alors tournée à 45° à l'aide d'une lame demi-onde (non-représentée sur la figure 4.1) puis le faisceau « pompe » est finalement dirigé jusqu'à la cellule de gaz dans laquelle il est focalisé et permet la création d'échos rotationnels. Le signal présenté sur la figure 4.4 (a) montre un exemple de signal d'écho produit par l'impulsion mise en forme par le SLM dans 0,10 bar de molécules N_2O . Le SLM a été programmé pour produire deux impulsions P_1 (éclairage I_1) et P_2 (éclairage I_2), décalées dans le temps par un délai τ_{12} qui vaut ici 1,5 ps. La moitié basse fréquence (pour $\omega < \omega_0$, où

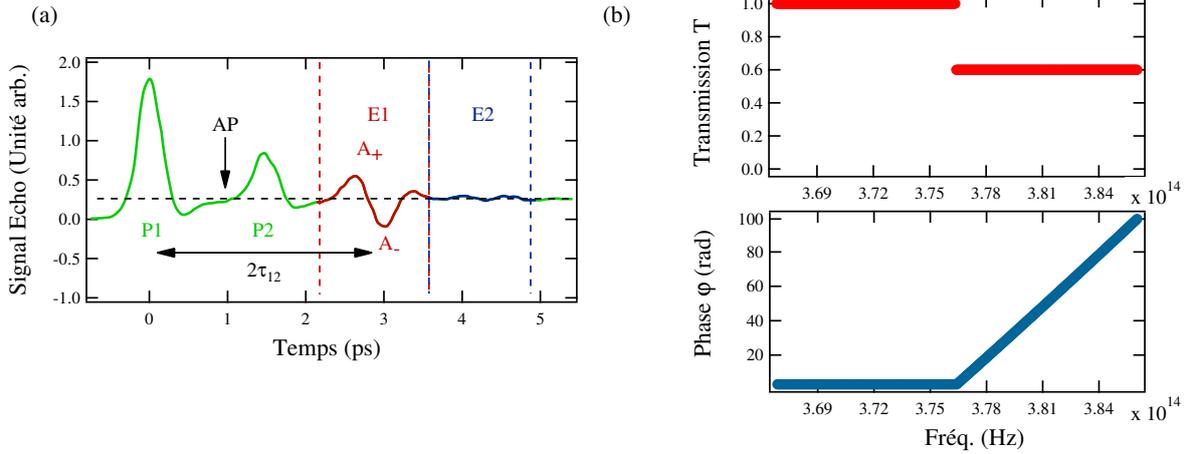


FIGURE 4.4 – (a) Signal d’alignement enregistré à basse pression (0,10 bar) produit par le SLM dans la molécule de N_2O . Les pics inertiels P_1 et P_2 séparés ici par $\tau_{12} = 1,5$ ps qui surviennent après l’excitation laser de la molécule sont représentés en vert. L’écho principal (maximum A_+ et minimum A_-) et celui du second ordre sont quant à eux représentés en rouge et bleu, respectivement. L’alignement permanent (AP) est indiqué par la ligne pointillée noire. (b) Intensité spectrale transmise (haut) et phase spectrale (bas) appliquées au SLM par combinaison des deux masques détaillés [figure 4.2](#) pour obtenir la figure en (a).

ω_0 est la fréquence centrale) des composantes spectrales projetées sur le SLM est inchangée tandis que des phases linéaires φ_1 et φ_2 ont été appliquées à la seconde partie [voir [figure 4.4 \(b\)](#)] pour générer l’impulsion P_2 au délai τ_{12} et avec la transmission en intensité T suivant les relations suivantes :

$$T = \cos^2 \left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} \right) \leq 1 \quad (4.5)$$

et

$$\varphi = \left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2} \right) = \omega \tau_{12}. \quad (4.6)$$

Ces deux paramètres déterminent le rapport d’intensité de champ $R = \frac{I_2}{I_1} \leq 1$ et le délai τ_{12} entre les deux impulsions. Comme le montre la [figure 4.4 \(a\)](#), chaque impulsion est responsable des pics d’alignement initiaux notés P_1 et P_2 , mais la combinaison des deux génère l’écho principal E_1 à $2\tau_{12}$, l’écho d’intérêt dans le présent travail, et un écho de second ordre E_2 à $3\tau_{12}$. La ligne de base surélevée après la première excitation d’impulsion correspond à l’alignement permanent [37] résultant du fort éclairage de P_1 ($I_1 = 20 \text{ TW.cm}^{-2}$).

4.1.3 Fonctionnement de l’algorithme d’évolution

Nous venons de voir comment il était possible de générer une bi-impulsion programmable numériquement à l’aide d’un dispositif de mise en forme basé sur une ligne 4f et un double masque à cristaux liquides. Il reste à définir la stratégie de recherche et d’optimisation des paramètres de mise en forme conduisant au signal d’écho d’amplitude maximale. Cela permettra d’automatiser l’acquisition de l’écho optimal pour chaque délai pompe-sonde et ainsi élargir la plage temporelle d’utilisation des échos rotationnels d’alignement moléculaire pour l’étude de la dissipation. Notre choix s’est porté sur un algorithme d’évolution à deux paramètres (τ_{12} et T) appelés les « gènes » de l’algorithme et spécifiquement programmé pour chaque délai-sonde t_{pr} à la recherche de l’écho optimal A_+ [illustré à la [figure 4.4 \(a\)](#)] mesuré par la sonde au temps $t_{pr} \approx t_E = 2\tau_{12}$. Comme rappelé en introduction de ce chapitre cela correspond in fine, à un écho dont l’amplitude reste constante au cours du temps en l’absence de décohérence. Ceci est le cas à faible pression lorsque le système n’est pas soumis à la dissipation induite par les collisions. L’algorithme débute avec une population initiale de 90 individus (couple τ_{12}, T) pour la première itération, avec des gènes distribués aléatoirement avec une densité de

probabilité uniforme dans un domaine fini qui dépend de t_{pr} et de la durée des impulsions pompes, illustré sur la [figure 4.5](#). En effet, il est nécessaire de restreindre le domaine de recherche en injectant ces informations « a priori » car comme illustré sur la [figure 4.4 \(a\)](#), le pic d'écho n'est pas le seul pic présent dans la trace d'alignement et constitue plutôt un maximum secondaire vis à vis des pics inertiels. Une recherche libre conduit de façon certaine au recouvrement avec le pic inertiel de P_2 avec la sonde ce qui n'est pas le but recherché. Chaque individu de la population ainsi définie est testé en mesurant le signal d'écho résultant des paramètres qui lui sont appliqués, ce qui permet de lui attribuer une note : « la fonction de mérite » (ici simplement l'amplitude de l'écho).

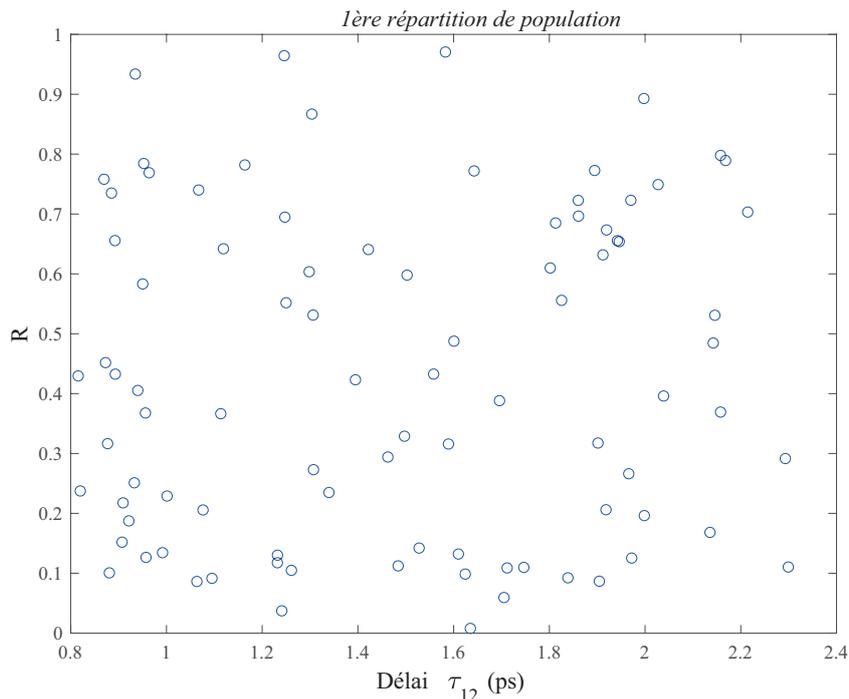


FIGURE 4.5 – Répartition de la population initiale de l'algorithme. Les 90 individus générés lors de la première itération sont répartis de manière aléatoire dans la fenêtre de transmission et de temps décidé en amont.

À l'issue du test de ces 90 individus de la population initiale, les six meilleurs individus sont sélectionnés, lesquels sont ensuite clonés pour agir comme « parents » et générer ainsi 24 nouveaux individus, que nous appelons « enfants ». Pour les itérations suivantes la population est en effet réduite à 30 individus pour accélérer l'optimisation. Chaque enfant est le produit d'une combinaison aléatoire de gènes provenant de deux parents, dont un quart subit ensuite des mutations génétiques qui consiste à ajouter une valeur aléatoire aux gènes qui obéit aux mêmes limitations que lors de la première itération. Ces mutations sont autorisées avec une amplitude qui décroît au cours des itérations. À chaque itération une nouvelle population est ainsi construite et testée. L'algorithme enregistre la valeur maximale du signal mesuré, ainsi que la valeur moyenne de toutes les valeurs testées. Cette procédure est répétée pendant 15 itérations. Comme illustré sur la [figure 4.6](#) nous observons une convergence de la valeur maximale et de la valeur moyenne vers un optimum. Si lors des premières itérations l'écart entre valeur maximale et valeur moyenne est important, il se réduit progressivement jusqu'à ce que les deux valeurs convergent vers le même optimum. Cette convergence est généralement atteinte autour de 10 itérations, comme le montre la [figure 4.6](#). L'algorithme est ensuite appliqué à différentes valeurs de t_{pr} , sachant que l'optimisation prend environ 7 minutes.

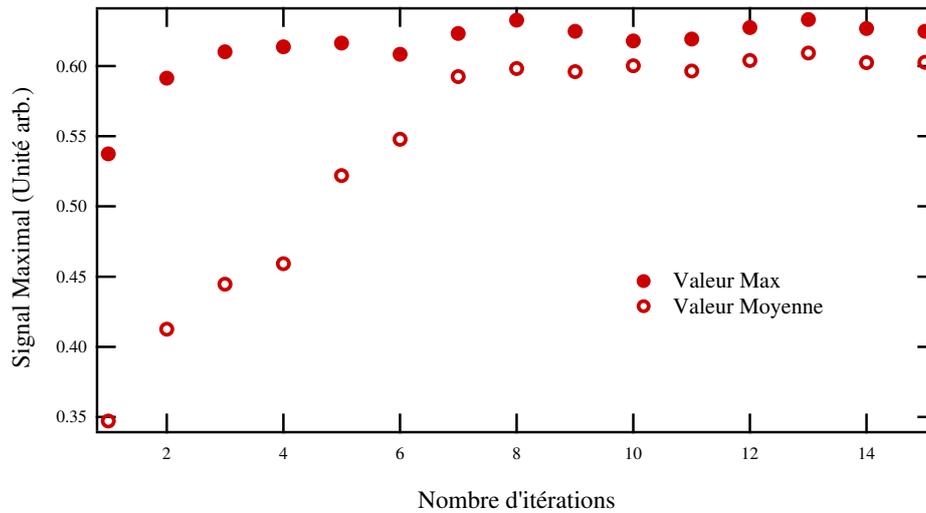


FIGURE 4.6 – Évolution du maximum du signal (A_+) mesuré via l'algorithme en fonction du nombre d'itérations. L'algorithme permet l'enregistrement à chaque itération de la valeur maximale du signal mesuré ainsi que la valeur moyenne de toutes les valeurs testées.

4.1.4 Alternative à l'algorithme : cartographie

Une autre méthode offre également la possibilité d'obtenir le maximum et l'amplitude de l'écho, ainsi que les éclaircissements optimaux $I_{2_{\text{opt}}}$ de P_2 pour un délai τ_{12} donné : la cartographie. Cette méthode consiste à fixer la sonde à un temps t_{pr} , et comme pour l'algorithme d'évolution, la recherche se fait dans un espace à deux dimensions, délai τ_{12} et transmission T de P_2 et avec un pas spécifié en fonction de la précision souhaitée. La cartographie permet donc de tester différentes combinaisons de délais et de transmissions sur P_2 autour du délai fixe t_{pr} et conduit à l'enregistrement d'une carte complète du signal mesuré, comme présenté sur la figure 4.7. Il est ensuite aisé d'obtenir depuis cette carte l'amplitude maximale du signal d'écho ainsi que l'éclaircissement $I_{2_{\text{opt}}}$ de P_2 et le délai τ_{12} correspondant.

Sur cette figure 4.7 la précision demandée est très importante, pour obtenir une carte la plus détaillée possible. Le signal est enregistré sur une plage de transmission donnée pour un total de 75 points pour chaque délai τ_{12} . 75 délais τ_{12} sont également testés autour du délai fixe de la sonde t_{pr} . Cette carte a donc demandé un temps d'acquisition important d'environ 90 minutes. L'analyse de la carte obtenue permet de déduire facilement que l'amplitude maximale de l'écho est atteinte pour un ratio R de 0,4, et que cet optimum est dépassé si l'on augmente l'amplitude de P_2 . Il est important de noter que, sur cette cartographie, le signe du signal d'écho est inversé, car c'est la pompe qui est balayée et non la sonde, contrairement à ce qui est présenté figure 4.4 (a), où le maximum de l'écho apparaît en premier. Il est également intéressant de souligner que des résultats similaires peuvent être obtenus avec une précision moindre. En réduisant l'échantillonnage sur les mêmes gammes de valeurs, par exemple 21 points en transmission et 25 en délais (soit un temps d'acquisition équivalent à celui de l'algorithme), il est possible d'obtenir des résultats comparables avec un ratio R optimal toujours de 0,4. Cette méthode offre donc une alternative plus détaillée à l'algorithme d'évolution et conduit à l'obtention de résultats similaires qui sont présentés dans la suite de ce chapitre, pour des durées d'acquisition comparables.

Il est important de préciser que ces deux procédures d'optimisation, l'algorithme d'évolution et la cartographie, ne sont pas perturbées par la présence des répliques, ni par l'effet de la fenêtre temporelle sinus cardinal, phénomènes décrits dans la section précédente. Tout d'abord car l'énergie totale dirigée vers le dispositif de mise en forme peut être soigneusement choisie de manière à avoir une intensité de l'impulsion P_1 , qui transporte donc la moitié de l'énergie totale, nettement supérieure à celle de la réplique. Cela permet dans un premier temps de minimiser le signal d'alignement généré par la réplique par rapport à P_1 mais également de définir l'éclaircissement maximal atteignable sur l'impulsion P_2 , définie par l'énergie totale et la fenêtre temporelle en sinus cardinal du dispositif de mise en forme.

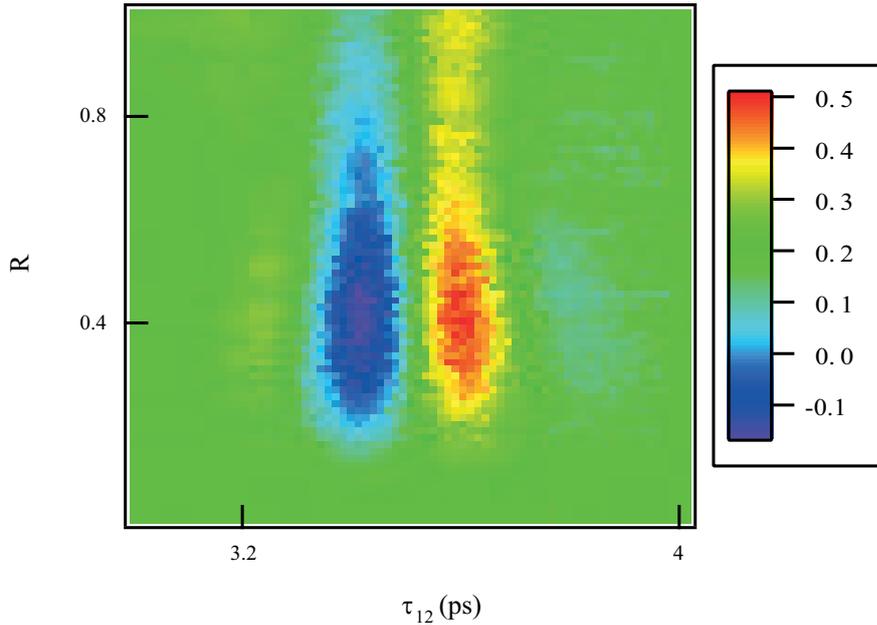


FIGURE 4.7 – Carte obtenue pour des délais τ_{12} variant de 3 à 4 ps. Pour chaque délai τ_{12} le ratio R varie entre 0,02 et 1.

Cet éclaircissement maximal est évidemment réglé au-dessus de la valeur nécessaire à l'optimisation du signal d'écho pour tous les délais τ_{12} appliqués. L'impact de la réplique sur le signal d'écho est observable uniquement lorsque l'écho induit par la réplique et l'impulsion P_1 coïncide avec l'impulsion P_2 , ce qui se produit uniquement pour $\tau_{12} = 8$ ps. La fenêtre temporelle sinus cardinal impose déjà une limite aux délais τ_{12} à 15 ps, mais pour des raisons d'énergie insuffisante sur P_2 détaillées dans la section suivante, il est impossible d'optimiser le signal d'écho à un délai τ_{12} supérieur à 7,5 ps dans nos conditions expérimentales.

4.2 Étude à basse pression

4.2.1 Optimisation de l'écho avec l'algorithme d'évolution

Comme preuve de la validité de la stratégie d'optimisation de l'écho par algorithme d'évolution, nous menons une étude à basse pression sur N_2O pur. La pression minimale de 0,10 bar est choisie pour éviter toute collision entre les molécules qui pourrait impacter l'amplitude de l'écho au cours du temps. Pour chaque délai τ_{12} variant de 1 à 7,5 ps, l'algorithme optimise l'éclaircissement de la deuxième pompe P_2 et enregistre le maximum A_+ de l'écho obtenu. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 4.8. L'éclaircissement I_1 de P_1 est fixé à 20 TW.cm^{-2} pour ces enregistrements. Nous rappelons ici que la méthode choisie de générer la bi-impulsion en séparant le spectre en deux présente l'avantage important de laisser l'impulsion P_1 inchangée quelque soit les paramètres libres de mise en forme, et ce même en cas de défaut de calibration résiduel de la réponse du SLM. Les cercles oranges correspondent ainsi au maximum de l'écho pour chaque délai τ_{12} , et on observe aisément que l'écho reste sensiblement constant au cours du temps et suit de près la simulation numérique (représentée par la courbe verte). En effet, en dehors des trois structures notées A, B et C, qui sont discutées dans la suite de cette section, le maximum de l'écho varie d'environ 10% au maximum sur une plage variant de 2 à 15 ps. L'insert de la figure 4.8 montre un enregistrement plus échantillonné du maximum de l'écho sur la zone de la structure A, où une nouvelle fois l'algorithme reproduit bien les variations prédites par les simulations numériques. Ces résultats confirment que l'algorithme permet effectivement l'optimisation de l'écho à chaque délai τ_{12} . Les résultats présentés sur la figure 4.8 ont été enregistrés en « seulement » 90 minutes. En revanche, rechercher de manière empirique l'éclaircissement

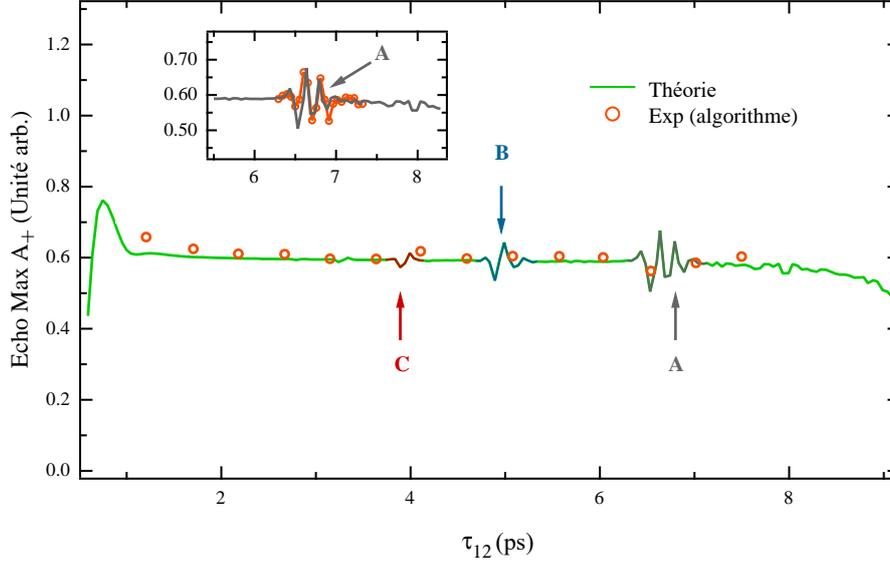


FIGURE 4.8 – Maxima de l'écho A_+ enregistrés sur N_2O à basse pression (0,10 bar) via l'algorithme d'optimisation (cercles oranges) pour le signal généré par la bi-impulsion créé par le SLM en fonction du délai τ_{12} entre les deux pompes P_1 et P_2 , comparés à la théorie (courbe verte). Les trois structures A, B et C observées et marquées par des flèches correspondent au recouvrement entre l'écho principal et le premier (A), deuxième (B) et troisième (C) transitoire de l'écho imaginaire. En insert est présenté un zoom sur la zone de recouvrement (A), où la structure fine du signal a pu être résolue expérimentalement par l'algorithme.

optimal $I_{2_{opt}}$ de P_2 qui optimise le signal d'écho entre chaque délai τ_{12} prendrait cinq fois plus de temps. Cela souligne l'avantage considérable de l'utilisation de l'algorithme dans l'optimisation du signal d'écho par rapport à une approche manuelle plus laborieuse et chronophage. Enfin, il est important de préciser que dans les conditions expérimentales présentées ci-dessus l'algorithme ne peut pas être utilisé pour des délais t_{pr} supérieurs à 15 ps. Au-delà de cette limite, il n'est plus possible d'atteindre l'éclairement optimal nécessaire à appliquer sur P_2 en raison de la fenêtre temporelle du dispositif de mise en forme pixélisé utilisé comme décrit précédemment. L'énergie qui parvient à la cellule n'est plus suffisante pour optimiser l'écho.

Nous avons montré que l'algorithme permet de déterminer pour chaque délai τ_{12} l'éclairement optimal $I_{2_{opt}}$ de P_2 à appliquer au façonneur d'impulsions afin d'obtenir une amplitude d'écho maximale. Ces éclairements $I_{2_{opt}}$ sont représentés en fonction du délai τ_{12} correspondant sur la figure 4.9. Il est clair que l'éclairement optimal de P_2 dépend fortement de τ_{12} . Les éclairements présentés ici sont les éclairements réels de P_2 en tenant compte de l'atténuation liée à la fenêtre temporelle. Pour rappel, cette atténuation est donnée par l'équation (4.4) et elle a pu être confirmée expérimentalement (voir figure 4.3).

Revenons maintenant aux trois structures mesurées expérimentalement et dénotées A, B et C sur la figure 4.8. Ces fluctuations sont également prévues par la théorie, où la figure 4.10 représente une simulation numérique de l'alignement des molécules de N_2O pur à 0,10 bar produit par deux impulsions laser P_1 et P_2 pour différents délais τ_{12} . Ces trois structures A, B et C correspondent à la superposition de l'écho principal E1, produit par la bi-impulsion, avec l'écho imaginaire et ses transitoires [68]. L'écho imaginaire se manifeste à $\frac{T_R}{2} - n\tau_{12}$, où $\frac{T_R}{2} \approx 20$ ps pour N_2O , avec n qui correspond au $n^{\text{ème}}$ transitoire de E1. Lorsque l'on augmente le délai τ_{12} entre les deux impulsions pompes, les échos imaginaires notés IER1 et IER2 se produisent de plus en plus tôt ce qui induit à certains délais un recouvrement entre l'écho principal E1 et les échos imaginaires. Dans N_2O , l'écho E1 interfère avec le premier écho imaginaire ($n = 1$) à $\tau_{12} \approx 6,63$ ps (A) et avec le second ($n = 2$) à $\tau_{12} \approx 4,97$ ps (B). Le recouvrement avec le troisième transitoire ($n = 3$) correspond à un délai $\tau_{12} \approx 3,98$ ps mais celui-ci

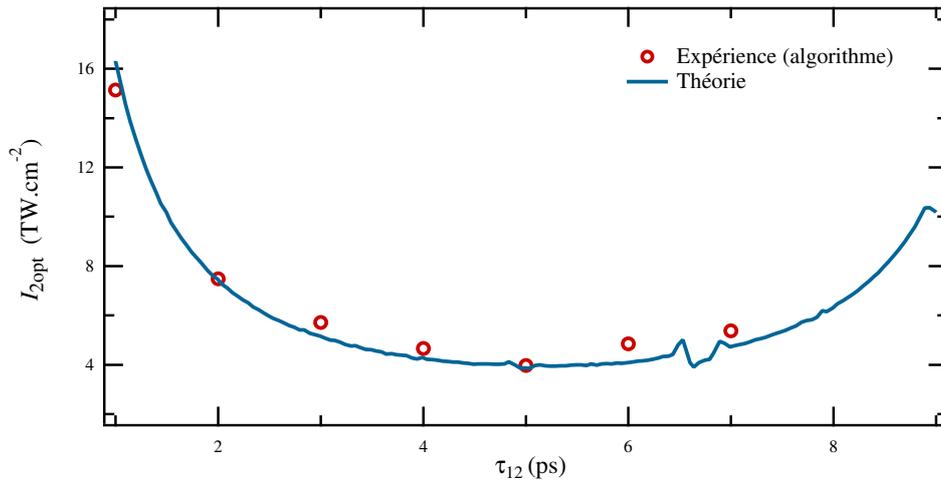


FIGURE 4.9 – Éclaircements optimaux $I_{2\text{opt}}$ sur la pompe P_2 (cercles rouges) obtenus pour différents délais τ_{12} avec l'algorithme d'évolution à basse pression (0,10 bar) sur N_2O , comparés à l'éclairciment attendu (courbe bleue).

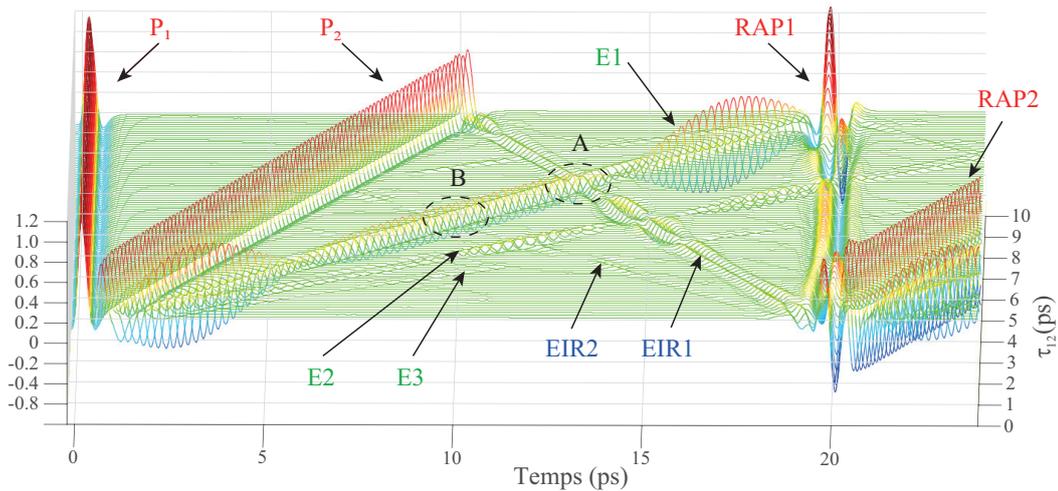


FIGURE 4.10 – Simulation des structures observées lors de l'alignement des molécules de N_2O par deux impulsions laser P_1 ($20 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et P_2 ($13 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$) à différents délais τ_{12} variant de 0,5 à 9 ps. P_1 et P_2 correspondent aux pics inertiels produits par la bi-impulsion, E1 représente l'écho principal, E2 et E3 ceux du second ordre et troisième ordre, respectivement. EIR1 et EIR2 correspondent quant à eux respectivement au premier et second transitoire de l'écho imaginaire. RAP1 et RAP2 représentent les premiers transitoires induits par les pompes P_1 et P_2 , respectivement. Enfin A et B correspondent aux zones temporelles de recouvrement entre l'écho principal E1 et les échos imaginaires EIR1 et EIR2, respectivement.

n'apparaît pas sur la [figure 4.10](#) car l'éclairciment fixe P_2 utilisé pour la simulation ne correspond pas à l'éclairciment optimal pour ce délai. Les interférences entre les mécanismes d'alignement moléculaire sont donc responsables des oscillations rapides du signal observées sur les [figure 4.8](#) et [figure 4.10](#).

4.2.2 Optimisation de l'écho avec la cartographie

Afin de confirmer les résultats expérimentaux obtenus avec l'algorithme, d'autres mesures sont réalisées en cartographiant le signal d'écho pour chaque rapport d'intensité entre 0 et 1 pour des délais

variant sur une plage de 1,5 ps autour du délai sonde, les mêmes utilisés lors des mesures effectuées avec l'algorithme. Pour chaque délai et chaque éclaircissement correspondant, la valeur du signal est enregistrée, comme expliqué dans la section précédente. Plusieurs cartes sont enregistrées pour plusieurs délais sonde t_{pr} et le signal maximal de l'écho obtenu pour chaque carte est présenté sur la figure 4.11. Comme lors des acquisitions avec l'algorithme le signal maximal d'écho reste bien constant au cours du temps.

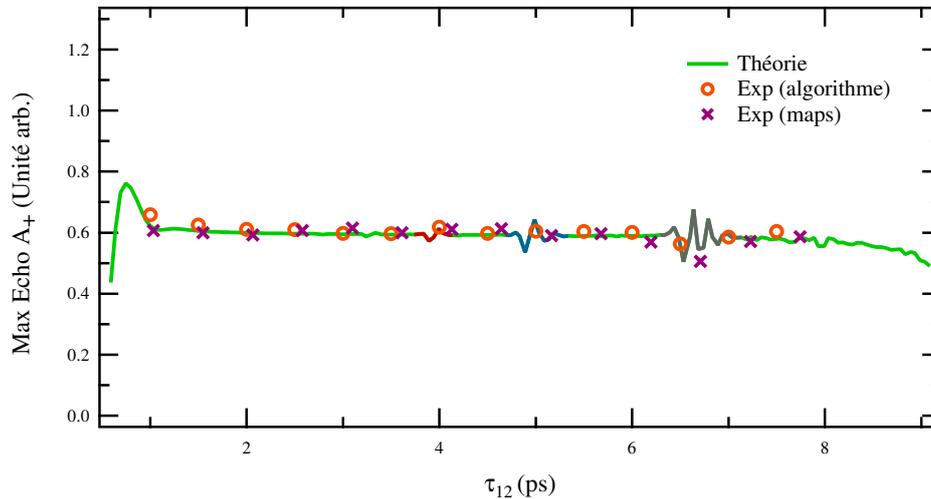


FIGURE 4.11 – Maxima de l'écho A_+ enregistrés sur N_2O à basse pression (0,10 bar) pour le signal généré par la bi-impulsion créé par le SLM en fonction du délai τ_{12} entre les deux pompes P_1 et P_2 , comparés à la théorie (courbe verte). En plus des data expérimentales obtenues avec l'algorithme d'évolution (cercles oranges) s'ajoutent ici les résultats enregistrés grâce aux cartes, dans les mêmes conditions que l'algorithme (croix rouges).

Les cartes donnent donc des résultats en accord avec ceux enregistrés avec l'algorithme, avec toujours une variation, hors structures A, B et C, d'environ 10%. Après recalcul des éclaircissements réels de P_2 pour tenir compte de la fenêtre temporelle du façonneur d'impulsions (celle-ci n'étant pas directement intégrée dans le logiciel de pilotage et d'acquisition), on peut superposer les courbes du maximum de signal obtenu sur l'écho pour un délai fixe à éclaircissement variable via l'algorithme et via les cartes présentés sur la figure 4.12. On voit aisément que les valeurs maximales obtenues avec la cartographie concordent bien avec les valeurs d'éclaircissements optimaux de P_2 obtenus avec l'algorithme. Les cartes constituent donc une autre stratégie tout aussi efficace, de recherche de l'écho d'alignement rotationnel optimal produit par une bi-impulsion issue d'un dispositif de façonnage d'impulsion, pour un temps d'acquisition et une précision équivalents.

4.2.3 Optimisation de l'écho en boucle ouverte

Les stratégies de recherche par cartographie de l'espace des paramètres à deux dimensions (τ_{12} , I_2) et l'optimisation par algorithme d'évolution donnant des valeurs similaires du couple optimal, et celui-ci étant stable d'une acquisition à l'autre, on peut se demander s'il est donc possible de gagner du temps d'acquisition utilisant une configuration en boucle ouverte. Plus précisément, après une première expérience effectuée en utilisant la stratégie d'optimisation par algorithme génétique on enregistre pour différents délais pompe-sonde t_{pr} le couple de paramètres optimaux ($\tau_{12}(t_{pr})$, $I_2(t_{pr})$). Lors des expériences ultérieures ce couple optimal est utilisé plutôt que de faire une nouvelle recherche.

Plusieurs traces, correspondant à une série de délais τ_{12} , sont présentées sur la figure 4.13. Les traits pointillés noirs ont été tracés pour le maximum et le minimum du signal d'écho, et la variation du signal au cours du temps est également ici inférieure à 10%, l'amplitude et le max de l'écho restent constants au cours du temps. Cela semble indiquer que la stratégie en boucle ouverte est valide dans les conditions expérimentales présentées, ce qui permet un gain de temps considérable lors des acquisitions

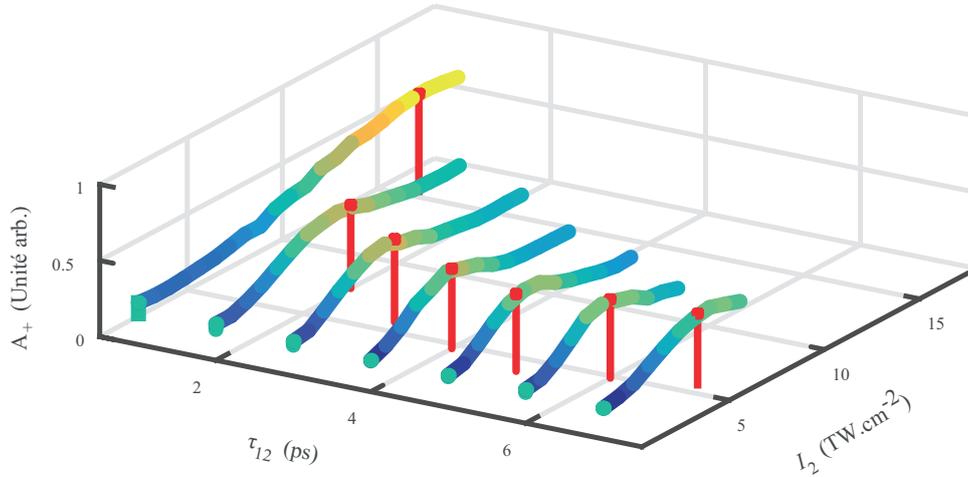


FIGURE 4.12 – Comparaison du maximum du signal d'écho obtenu à basse pression (0,10 bar) avec l'algorithme au signal obtenu par cartographie correspondant au même délai τ_{12} . Le maximum obtenu avec l'algorithme concorde bien avec le maximum de la carte pour chaque délai et donne par conséquent des valeurs d'éclairements optimaux $I_{2\text{opt}}$ de P_2 similaires.

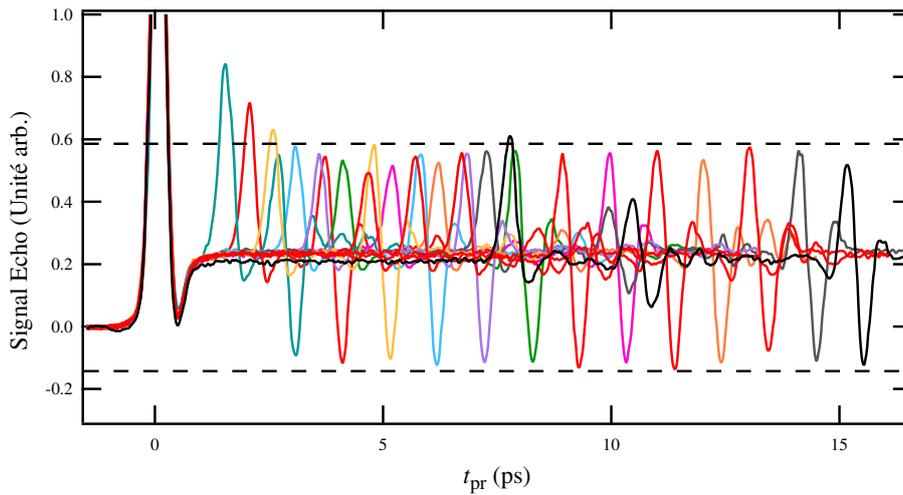


FIGURE 4.13 – Échos enregistrés pour différents délais pompe-sonde t_{pr} en appliquant les couples $(\tau_{12\text{opt}}, I_{2\text{opt}})$ au SLM obtenus lors d'une optimisation par l'algorithme d'évolution. Les traits pointillés encadrent le maximum et minimum des échos enregistrés et accentuent le fait que les échos restent constants au cours du temps.

multiples, très utiles pour réduire le bruit et ainsi augmenter la sensibilité et la précision de mesure. Afin d'aller encore plus loin, nous présentons sur la [figure 4.14](#), la comparaison des différentes stratégies d'acquisition mises en place. Le maximum de chaque écho mesuré en configuration boucle ouverte y est présenté en croix bleues ainsi qu'en configuration boucle fermée (optimisation par algorithme d'évolution) en cercles oranges. Comme pour les résultats précédents, il y a un accord parfait avec les simulations numériques initialement effectuées (trace verte). En comparaison, il est possible de faire la courbe sans optimisation, c'est à dire enregistrer le signal d'écho en gardant un éclairement I_2 constant à $4,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ (triangles roses). Dans ce dernier cas, on ne retrouve pas un maximum constant au cours du temps et la courbe suit logiquement une tendance inverse à celle des éclairements optimaux

$I_{2_{\text{opt}}}$. Cela montre bien la dépendance de l'amplitude de l'écho par rapport à l'éclairement I_2 de la deuxième pompe et du délai τ_{12} et la nécessité d'une stratégie d'optimisation pour agrandir la plage de délai où le signal d'écho est constant. Cela doit permettre d'améliorer l'étude de la décroissance collisionnelle.

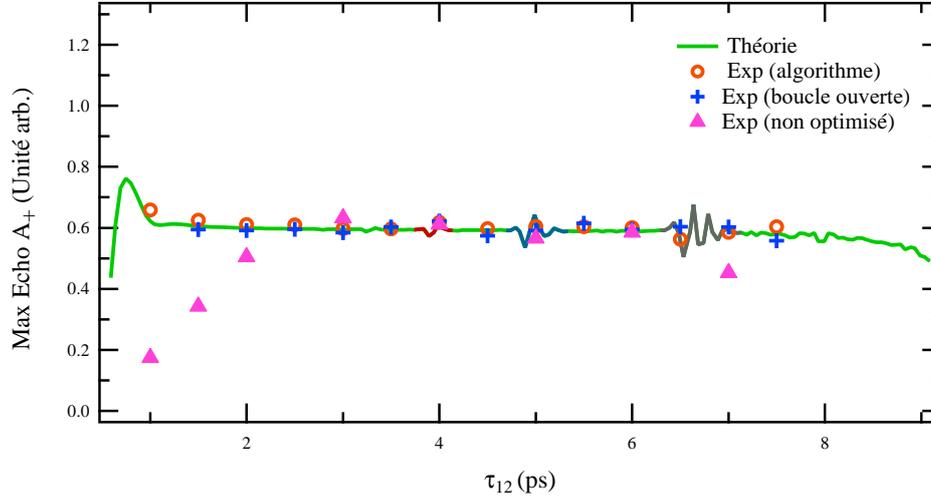


FIGURE 4.14 – Maxima de l'écho A_+ enregistrés sur N_2O à basse pression (0,10 bar) pour le signal généré par la bi-impulsion issue du façonneur en fonction du délai τ_{12} entre les deux pompes P_1 et P_2 , comparés au modèle théorique (courbe verte). En plus des données expérimentales obtenues avec l'algorithme d'évolution (cercles oranges) s'ajoutent ici celles enregistrées en boucle ouverte (croix bleues) et enfin celles mesurées sans optimisation c'est à dire en gardant un éclairement constant sur P_2 à $I_2 = 4,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ pour tous les délais τ_{12} (triangles roses).

4.3 Mesure de décroissance collisionnelle : étude à haute pression

4.3.1 Mesure de la constante de relaxation via l'algorithme d'évolution

Il a été démontré que l'alignement moléculaire permet d'étudier la dissipation collisionnelle de systèmes moléculaires [48, 52, 66, 76]. En effet, comme présenté dans le chapitre précédent, la relaxation collisionnelle peut être étudiée via la mesure des amplitudes crête à crête des transitoires d'alignement [17] ou des échos [52, 66]. Comme application de notre technique de génération d'une bi-impulsion par mise en forme d'impulsions à l'aide d'un dispositif utilisant un SLM à cristaux liquides programmable et d'optimisation de l'écho obtenu par cette bi-impulsion pompe, présentée dans la section précédente, il a été décidé d'optimiser le signal d'écho sur un mélange $N_2O(5\%)$ - $He(95\%)$ à haute pression pour en extraire la constante de relaxation, déjà mesurée dans la Ref. [66]. L'objectif est de comparer cette valeur de la littérature avec celle que nous obtenons avec notre nouvelle méthode, et ainsi prouver son efficacité dans la mesure de la relaxation collisionnelle. La méthode de mesure diffère néanmoins légèrement. En effet, les résultats de Ref. [66] ont été obtenus en mesurant l'amplitude de l'écho pour un délai τ_{12} fixé et pour différentes densités d de gaz. En répétant ces mesures pour différents délais τ_{12} il a été possible de déterminer la constante de relaxation collisionnelle τ_E . Dans notre cas, nous fixons la pression à 10 bar et l'écho est optimisé avec l'algorithme pour différents délais τ_{12} . On en extrait ensuite une valeur « moyenne » de la constante de relaxation. Le maximum du signal A_+ , comme le minimum A_- , est sensible à la fois à la relaxation des cohérences (écho d'alignement) et des populations (alignement permanent). Or, l'écho d'alignement et l'alignement permanent ne relaxent pas à la même vitesse, de sorte qu'il est nécessaire de mesurer à la fois le maximum A_+ et le minimum A_- de l'écho pour obtenir l'amplitude crête-à-crête $A_E = (A_+ - A_-)$, sensible quant-à elle uniquement

à la relaxation des cohérences. Par conséquent le logiciel d'acquisition mettant en oeuvre la stratégie d'optimisation par algorithme d'évolution est légèrement modifié pour qu'après chaque optimisation du couple $\tau_{12_{\text{opt}}}$ et $I_{2_{\text{opt}}}$, on obtienne le signal d'écho maximal A_+ , puis le minimum de l'écho A_- déterminé par l'enregistrement d'une trace 1D en fonction du délai τ_{12} sur une fenêtre de 400 fs autour du $\tau_{12_{\text{opt}}}$ (à $I_{2_{\text{opt}}}$). Les résultats des d'amplitudes d'échos optimisées à différents délais τ_{12} sont présentés sur la [figure 4.15](#). En ajustant la courbe obtenue par l'exponentielle $\exp\left[-\left(\frac{d2\tau_{12}}{\tau_E}\right)\right]$, il est possible d'en extraire la valeur de la constante de relaxation de l'écho τ_E pour le mélange étudié et les conditions données. A noter ici que la stratégie utilisant la cartographie du signal d'alignement dans l'espace (τ_{12}, I_2) donne aussi simplement accès à l'amplitude crête-à-crête $A_E = (A_+ - A_-)$ dès lors que les plages de variation des paramètres sont convenablement choisies.

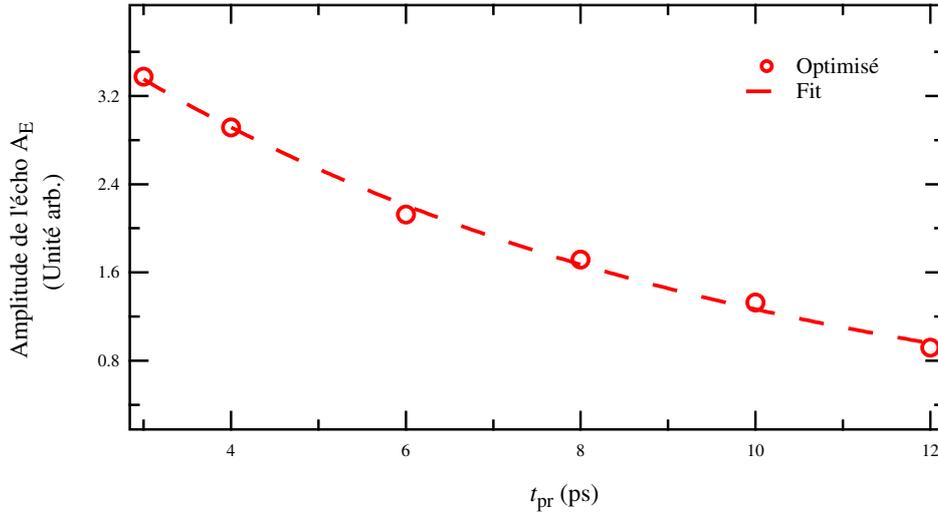


FIGURE 4.15 – Amplitude crête de l'écho mesurée à haute pression (10 bar) dans le mélange $\text{N}_2\text{O}(5\%)\text{-He}(95\%)$ pour différents délais sonde t_{pr} . Les amplitudes de l'écho ont été obtenues via l'optimisation de l'écho par algorithme d'évolution (cercles rouges), accompagnées de l'ajustement exponentiel correspondant (pointillés rouges).

Si on s'attarde sur les éclaircissements optimaux $I_{2_{\text{opt}}}$ de la deuxième impulsion obtenus avec l'algorithme d'optimisation, représentés sur la [figure 4.16](#), on remarque qu'ils suivent, à haute pression, la même courbe que celle observée à basse pression. On peut donc appliquer les $I_{2_{\text{opt}}}$ de P_2 obtenues à basse pression pour mesurer la constante de relaxation à haute pression sans avoir besoin de réutiliser l'algorithme d'évolution. Ces résultats sont présentés dans la section suivante.

Pour obtenir une valeur plus précise de la constante de relaxation collisionnelle τ_E , l'optimisation du signal d'écho est réalisée à différentes pressions (8, 6, 4 et 2 bar). En mesurant et traçant le taux de relaxation γ pour chaque pression, nous obtenons une droite dont la pente est l'inverse de la constante de relaxation collisionnelle τ_E , présentée sur la [figure 4.17](#). On trouve par nos nouvelles mesures une valeur de $\tau_E = 64 \pm 2$ ps.amagat, qui est en accord avec celle mesurée dans [66] de $\tau_E = 72 \pm 7$ ps.amagat.

4.3.2 Mesure de la constante de relaxation sans boucle d'optimisation

Nous allons montrer dans cette section qu'une approche en boucle ouverte pour différentes densités du mélange $\text{N}_2\text{O}(5\%)\text{-He}(95\%)$ est valide. Elle permet de gagner en temps d'acquisition d'une part mais elle permet aussi plus étonnement d'améliorer la précision de mesure de la constante de relaxation collisionnelle. En effet cette approche permet d'augmenter les plages de délais τ_{12} et de pressions où le signal d'écho est mesurable sans artefact. Les couples optimaux $(\tau_{12_{\text{opt}}}, I_{2_{\text{opt}}})$ sont appliqués manuellement et ont été établis par la stratégie d'optimisation par algorithme d'évolution à basse pression. Les résultats sont présentés sur la [figure 4.18](#), où l'on constate que les amplitudes de l'écho suivent la même tendance en boucle ouverte (triangles verts) qu'en boucle fermée mesurées avec l'algorithme

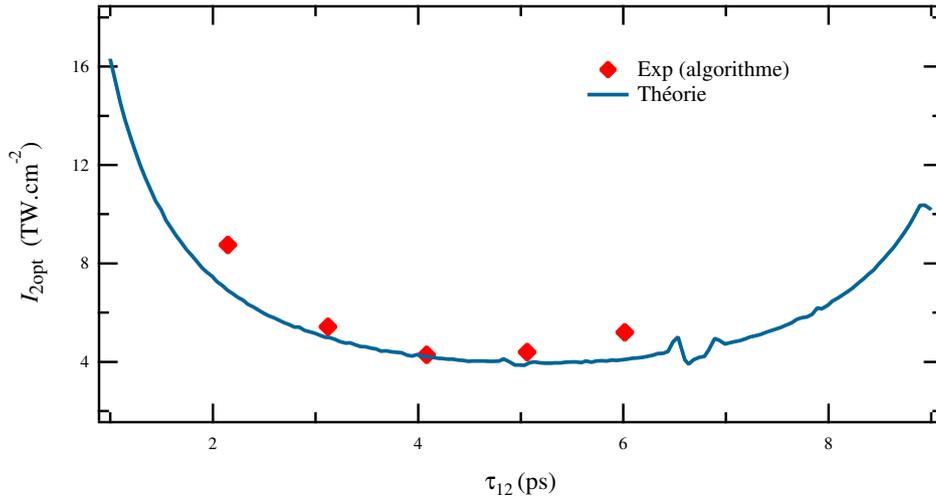


FIGURE 4.16 – Éclairages optimaux $I_{2\text{opt}}$ sur la pompe P_2 (losanges rouges) obtenus pour différents délais τ_{12} à haute pression (10 bar) sur le mélange $\text{N}_2\text{O}(5\%)\text{-He}(95\%)$, comparés aux données attendues issues du modèle théorique (courbe bleue).

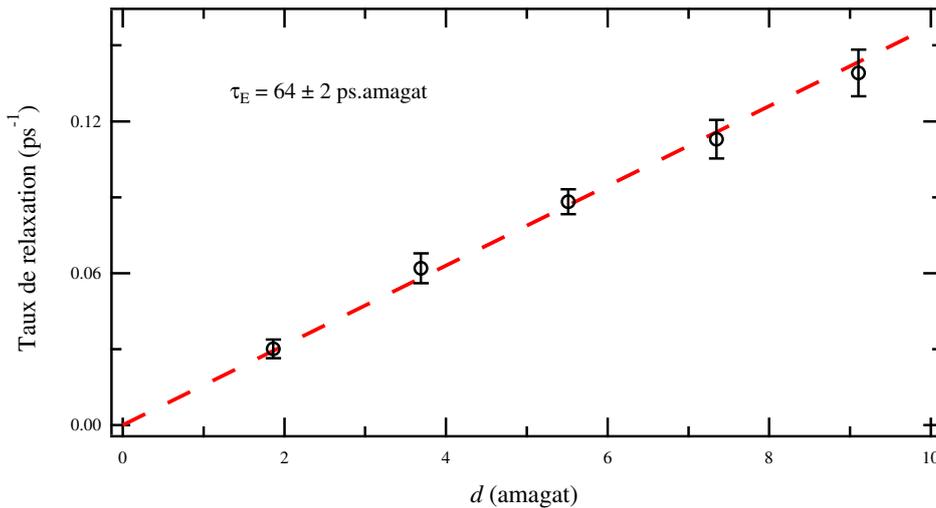


FIGURE 4.17 – Taux de décroissance $\tau_E'^{-1}$ de l'écho mesuré par la stratégie d'optimisation par algorithme d'évolution pour plusieurs densités d du mélange de gaz $\text{N}_2\text{O}(5\%)\text{-He}(95\%)$ et ajustement linéaire associé (ligne pointillée).

(cercles rouges). En plus du gain de temps considérable que cela représente, puisqu'elle évite la réoptimisation de l'éclairage optimal $I_{2\text{opt}}$ de P_2 à chaque délai τ_{12} , cette méthode permet également d'augmenter la précision des mesures. En effet, on observe que les valeurs mesurées à $t_{\text{pr}} < 3$ ps et $t_{\text{pr}} > 12$ ps ne sont atteignables qu'en configuration de boucle ouverte, car l'algorithme ne permet pas d'optimiser pour ces temps à haute pression. Pour ce qui est des petits délais, la raison tient au fait que le pic inertiel de P_2 extrêmement intense déborde dans la fenêtre de recherche du signal d'écho et gêne l'optimisation. Pour ce qui est des grands délais, cela tient au rapport signal sur bruit trop faible pour les fortes densités où la décohérence est importante. De plus, en boucle ouverte, il est possible d'augmenter la pression à laquelle les mesures sont réalisées. Nous pouvons ainsi mesurer les amplitudes des échos jusqu'à 20 bar, comme présenté figure 4.19, alors que nous étions limités à 10 bar au maximum avec l'algorithme. Cette figure a été obtenue de la même manière que la figure 4.17, afin d'extraire la constante de relaxation de $\text{N}_2\text{O}(5\%)\text{-He}(95\%)$ et on obtient $\tau_E = 65 \pm 3$ ps.amagat, en

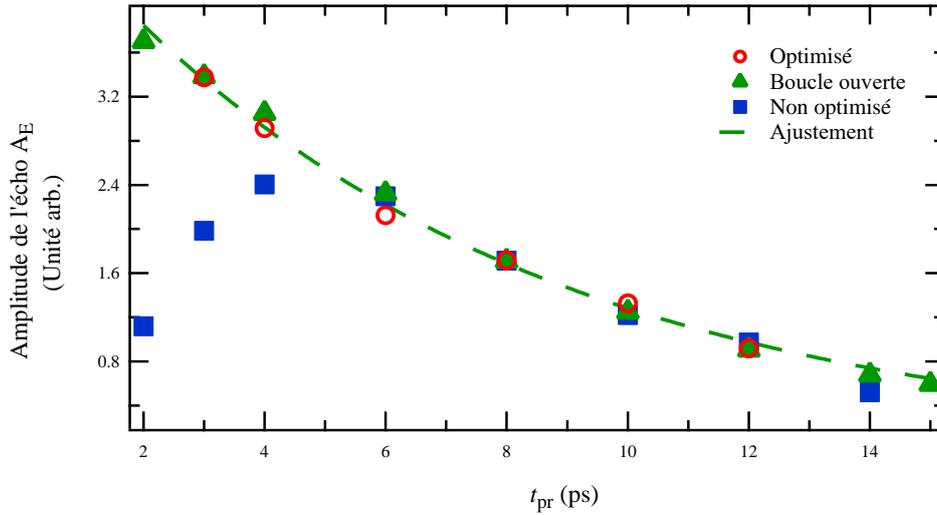


FIGURE 4.18 – Amplitude crête de l'écho mesurée à haute pression (10 bar) dans le mélange $N_2O(5\%)-He(95\%)$ pour différents délais sonde t_{pr} . Trois séries de mesures sont représentées ; i) la première correspondant à l'optimisation du signal par algorithme d'évolution déjà présentée sur la figure 4.15 (cercles rouges), ii) la seconde avec une stratégie « boucle ouverte » dont les paramètres optimaux sont issus d'une optimisation antérieure par algorithme d'évolution dans un mélange basse pression (triangles verts), iii) la dernière étant obtenue sans optimisation en maintenant un éclairement constant sur P_2 à $I_2 = 4,3 \text{ TW.cm}^{-2}$ pour tous les t_{pr} (carrés bleus). L'ajustement exponentiel des mesures en boucle ouverte est également montré en pointillés verts.

accord avec la mesure précédente et celle de [66].

Enfin, à titre de comparaison nous reportons sur la figure 4.18, la mesure faite sans optimisation, comme cela était fait précédemment sans la mise en place du dispositif de mise en forme pour la génération de la bi-impulsion pompe. L'éclairement de P_2 a été fixé à $I_2 = 4,3 \text{ TW.cm}^{-2}$, et correspond à la courbe aux carrés bleus. L'évolution apparente du signal d'écho, n'est clairement plus exponentielle, et ne peut donc pas s'expliquer seulement par la décohérence. Il faut restreindre la plage utile de délai pompe sonde à la zone 6-12 ps (i.e. τ_{12} entre 3 ps à 6 ps) où l'amplitude de l'écho reste suffisamment constante et où le comportement du signal est en accord avec les stratégies plus évoluées que nous avons mis en place. Ces conditions sont bien moins optimales pour la détermination de la constante de relaxation collisionnelle avec précision.

4.3.3 Relaxation du permanent

La décroissance de l'alignement permanent nous renseigne sur la relaxation des populations et il a été jugé pertinent d'essayer de quantifier la constante de relaxation collisionnelle de cet alignement permanent sur le mélange à haute pression de $N_2O(5\%)-He(95\%)$ en utilisant toujours l'algorithme d'évolution détaillé dans la première partie de ce chapitre. Nous reprenons donc les enregistrements obtenus autour de l'écho après optimisation de l'algorithme dans un mélange de gaz à 10 bar, dont un exemple est présenté sur la figure 4.20. La valeur de l'alignement permanent au délai correspondant à celui de l'écho est estimée sur ces enregistrements comme la moyenne $A_P = (A_+ + A_-)/2$. Il est donc possible d'extraire cette valeur de nos mesures à chaque délais τ_{12} mesuré.

On applique la méthode d'analyse présentée pour la mesure de la relaxation des cohérences dans la section précédente afin d'extraire le taux de relaxation du permanent à plusieurs pressions. Les résultats sont visibles sur la figure 4.21 et donnent une constante de relaxation de $\tau_P = 321 \pm 35 \text{ ps.amagat}$. La barre d'erreur importante s'explique par le fait que la valeur de τ_P est significativement plus élevée que celle de τ_E . Cette différence est due à un effet gyroscopique. En effet, l'orientation du moment angulaire rotationnel quantifié par M/J , où J est le nombre quantique rotationnel et M sa projection selon le champ laser, est beaucoup moins sensible aux collisions que l'énergie rotationnelle quantifiée par J .

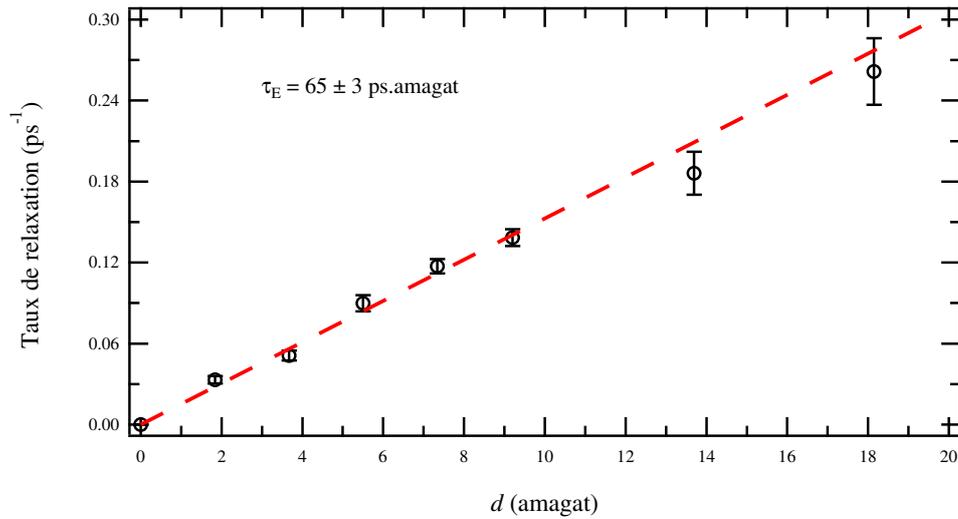


FIGURE 4.19 – Taux de décroissance $\bar{\tau}_E^{-1}$ de l'écho mesuré en boucle ouverte pour plusieurs densités d du mélange de gaz $N_2O(5\%)$ – $He(95\%)$ et ajustement linéaire associé (ligne pointillée). La constante de relaxation obtenue est cohérente avec celle mesurée par l'algorithme, mais on peut mesurer ici des pressions plus importantes.

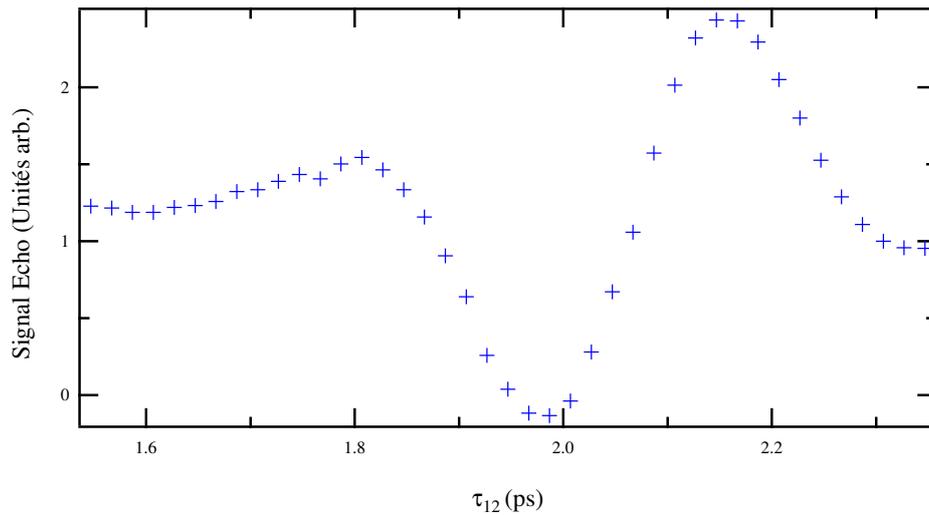


FIGURE 4.20 – Signal d'écho obtenu avec l'algorithme d'optimisation après un enregistrement de 400 fs autour de la valeur maximale A_+ .

L'alignement permanent décroît donc beaucoup moins vite que l'amplitude des échos et mesurer cette décroissance sur une période courte, inférieure à 15 ps ici, induit donc forcément une erreur importante. Pour plus de précision les mesures devraient être réalisées sur une plage temporelle beaucoup plus large (de l'ordre de 30 ps) non atteignable avec le dispositif de mise en forme utilisé ici.

Afin de remédier à ce problème et pour augmenter la précision avec laquelle on détermine cette constante, des traces plus longues d'alignement générées par une seule impulsion pompe ont été enregistrées [17], couvrant une période d'environ 30 ps [voir [figure 4.22 \(a\)](#) et [\(b\)](#)] à différentes pressions. Cela permet d'observer une décroissance exponentielle plus nette et en obtenir un ajustement plus précis. La droite présentant les différents taux de relaxation obtenus pour des pressions variant de 7 à 25 bar ([figure 4.23](#)) nous permet d'obtenir, via un ajustement linéaire, une valeur de la constante de relaxation de $\tau_P = 344 \pm 6$ ps.amagat. Cette valeur est donc bien plus précise que la première, et il est à noter que ces deux mesures sont compatibles entre elles dans la mesure où les barres d'erreur

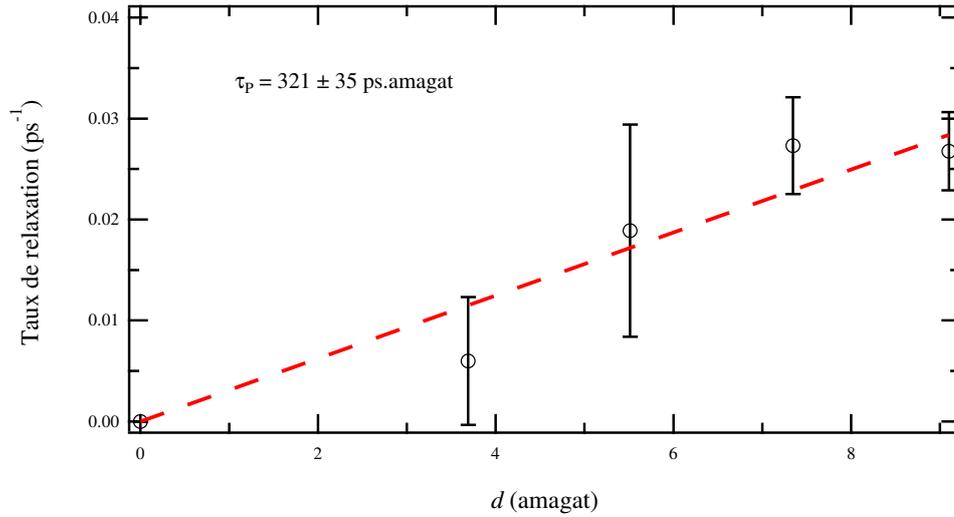


FIGURE 4.21 – Taux de décroissance $\bar{\tau}_p^{-1}$ de l’alignement permanent mesuré au niveau de l’écho via l’algorithme pour plusieurs densités d du mélange de gaz $N_2O(5\%)-He(95\%)$ et ajustement linéaire associé (ligne pointillée).

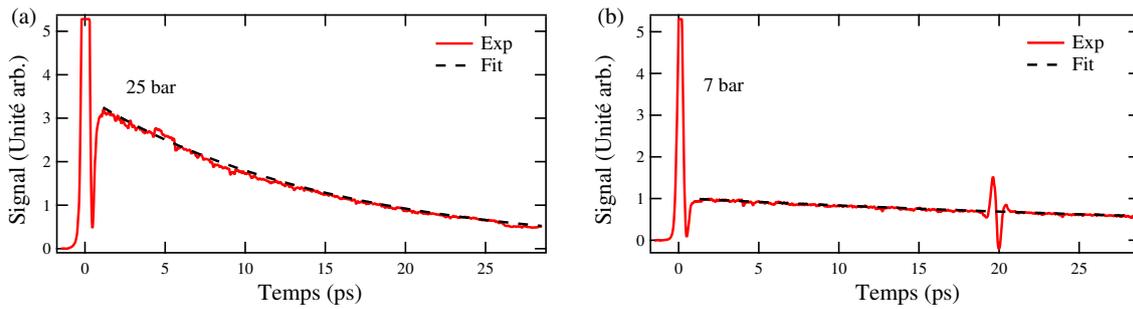


FIGURE 4.22 – Exemples de deux traces enregistrées sur des temps longs à des pressions de 25 et 7 bar pour la mesure précise de la constante de relaxation de l’alignement permanent et le fit exponentiel correspondant (ligne noire pointillée).

des deux estimations se recouvrent. Nous venons de montrer qu’il était possible d’estimer la relaxation des cohérences (transitoires d’alignement) et celles des populations (alignement permanent) d’un mélange gazeux avec le même jeu de données obtenu par une stratégie combinant façonnage d’impulsion « pompe » et optimisation de l’écho par algorithme d’évolution, bien que la seconde soit déterminée de manière plus imprécise du fait de temps caractéristiques de décroissance plus long.

4.4 Conclusion

Nous avons donc montré au cours de ce chapitre qu’il était possible de générer une bi-impulsion de durée fixe à l’aide d’un dispositif de mise en forme d’impulsion combinant une ligne 4f et un modulateur spatial de lumière pixélisé, programmable à cristaux liquide. Cela nous a permis d’observer des échos rotationnels d’alignement en surmontant les contraintes énoncées en début de chapitre. En modulant la phase et l’intensité transmise du champ électrique, et en contrôlant deux paramètres optimisés via un algorithme évolutif en boucle fermée, il a été possible de produire des échos d’amplitude constante, avec des variations inférieures à 10% sur 15 ps. Cette large fenêtre temporelle est suffisante pour la plupart des applications de spectroscopie d’écho d’alignement, y compris pour l’étude menée ici. Cette optimisation a d’abord été appliquée avec succès en boucle fermée puis en boucle ouverte pour mesurer avec précision la relaxation collisionnelle et la décroissance de population dans le mélange de gaz

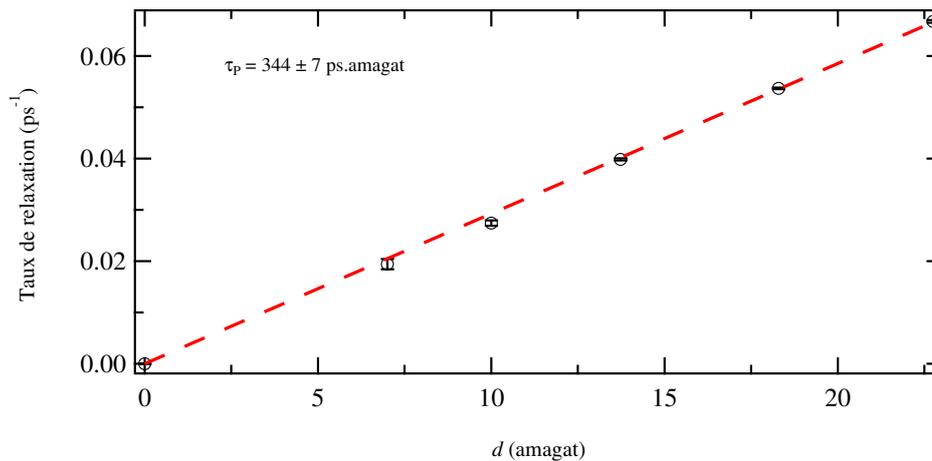


FIGURE 4.23 – Taux de décroissance τ_E^{-1} de l’alignement permanent mesuré avec de longs enregistrements pour plusieurs densités d du mélange de gaz $\text{N}_2\text{O}(5\%)$ – $\text{He}(95\%)$ et fit linéaire associé (ligne pointillée). On obtient une meilleure précision évidemment avec des temps beaucoup plus longs mais la valeur de la constante de relaxation mesurée auparavant sur l’écho permet néanmoins une mesure cohérente avec celle attendue.

$\text{N}_2\text{O}(5\%)$ – $\text{He}(95\%)$. Si l’on compare cette technique à celle employée dans le chapitre précédent (qui est la configuration optique « standard ») où la bi-impulsion initiant les échos est produite dans un interféromètre de Mach-Zehnder, la méthode utilisée ici présente plusieurs avantages. Tout d’abord, elle garantit un parfait recouvrement des profils spatiaux des impulsions produites par le dispositif de mise en forme d’impulsion. De plus, les temps d’acquisition sont considérablement réduits car le réglage du délai τ_{12} entre les deux pompes, qui est contrôlé par la modulation spectrale imposée par le SLM, ne nécessite aucun déplacement mécanique. Enfin, la détection du maximum de l’écho se fait automatiquement, sans avoir besoin de balayer le délai avec l’impulsion sonde, puisque le système ajuste automatiquement le délai τ_{12} pour faire coïncider temporellement l’écho avec le maximum du champ sonde. Afin de quantifier l’efficacité de cette méthode en terme de gain de temps, il est important de souligner que les mesures présentées sur la [figure 4.8](#) ont été enregistrées en seulement 90 minutes. En utilisant la technique « standard », il aurait été nécessaire d’enregistrer une trace pompe-sonde distincte pour chaque délai τ_{12} , en ajustant de manière empirique l’éclairement optimal I_{2opt} de la deuxième impulsion pour chaque délai τ_{12} entre chaque mesure, ce qui aurait multiplié le temps d’acquisition par 5. L’utilisation en boucle ouverte de cette technique, en plus du gain de temps significatif qu’elle apporte, a permis d’explorer une gamme plus étendue de paramètres expérimentaux. Il a en effet été possible d’augmenter la pression et d’enregistrer l’amplitude de l’écho sur une plage temporelle plus large qu’en boucle fermée (voir [figure 4.18](#) et [figure 4.19](#)), où le rapport signal sur bruit devenait trop faible pour permettre un bon fonctionnement de l’algorithme. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour l’amélioration de la spectroscopie d’écho rotationnelle et le développement de nouvelles applications, telles que l’étude de la dynamique dissipative de molécules piégées dans des nano-gouttelettes [[110](#), [111](#)] ou participer au développement de nouvelles applications pour la spectroscopie 2D [[112](#)–[114](#)] de systèmes impliquant des résonances rovibroniques.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l’objet d’une publication dans le journal *Advanced Photonics Research* sous la référence

Manon BOURNAZEL et al. « Feedback Optimization Strategy for Rotational Alignment Echo Spectroscopy ». Dans : *Advanced Photonics Research* (2023), p. 2300221 [[115](#)]

dans lequel nous présentons uniquement les résultats obtenus avec l’algorithme d’optimisation. L’intérêt porté actuellement aux algorithmes génétiques au sein de la communauté scientifique a motivé ce choix, mais les deux méthodes décrites au cours de ce chapitre (algorithme et cartographie) conduisent à des résultats similaires pour un temps d’acquisition équivalent.

Chapitre 5

Alignement de la molécule d'acétone

Toutes les expériences d'alignement moléculaire présentées jusqu'ici dans ce travail ont été réalisées sur des molécules linéaires qui, de fait de leur structure symétrique, permettent d'atteindre un degré d'alignement élevé. Être capable d'aligner des molécules plus complexes telles que des toupies asymétriques est par ailleurs également très séduisant car elles sont présentes en grande quantité dans la nature. Comprendre leur dynamique peut s'avérer utile pour de potentielles applications dans des domaines tels que la chimie, la médecine et la biologie. Nous rappelons que la symétrie d'une molécule est définie par son paramètre de Ray $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ avec A , B et C les constantes rotationnelles de la molécule étudiée. Ce paramètre est égal à -1 pour les molécules symétriques prolates, et $+1$ pour les molécules symétriques oblates. Plusieurs groupes ont étudié expérimentalement et théoriquement l'alignement par impulsion femtoseconde de molécules quasi symétriques dont le paramètre de Ray s'approche de ± 1 , telles que SO_2 ($\kappa = -0,942$) [116-119] ou C_2H_4 ($\kappa = -0,914$) [117, 120, 121]. Or, de nombreux phénomènes naturels impliquent des molécules polyatomiques plus complexes, c'est à dire plus asymétriques avec un paramètre de Ray proche de 0. Ces molécules présentent un spectre rotationnel plus irrégulier et sont donc plus difficiles à aligner. En effet, nous avons vu que l'alignement moléculaire par impulsion femtoseconde est lié à la capacité qu'ont les molécules à re-phaser leur cohérences rotationnelles une fois stimulées par l'impulsion laser. Les énergies de rotation pour les molécules symétriques sont commensurables ce qui conduit à l'apparition quasi périodique de transitoires d'alignement qui disparaissent à long terme [122]. En revanche, ces énergies sont incommensurables pour des molécules qui présentent une forte asymétrie ce qui conduit à un rapide affaiblissement des transitoires d'alignement. Dans ce contexte, ce chapitre s'intéresse à l'alignement de l'acétone en phase gazeuse, qui contrairement aux molécules mentionnées auparavant est oblate et très asymétrique, d'où le positif et faible paramètre de Ray $\kappa = 0,37$. Les expériences présentées au cours de ce chapitre sont réalisées à faible pression car la pression de vapeur saturante de l'acétone est de 0,25 bar à température ambiante. Nous étudions dans un premier temps l'alignement de cette molécule créé par une seule impulsion pompe. Afin d'améliorer l'efficacité d'alignement, difficilement observable sur l'acétone dans les conditions expérimentales utilisées ici pour les raisons détaillées dans ce chapitre, nous utilisons ensuite les échos rotationnels [51]. Nous observons également pour la première fois des échos fractionnaires par mesure de biréfringence, résultant de la géométrie non linéaire de la molécule.

5.1 Théorie

Comme présenté dans le [chapitre 1](#) les trois moments d'inertie des molécules asymétriques sont différents ($I_Y > I_X > I_Z$). Le système d'axes moléculaires XYZ est représenté sur la [figure 5.1](#) attaché à un schéma de la molécule d'acétone en configuration C_{2v} choisie pour les simulations numériques. Les calculs théoriques réalisés sur cette molécule reposent sur des simulations classiques (CMDs) et quantiques déjà détaillées dans le [chapitre 3](#). Pour le modèle classique, les calculs, après initialisation

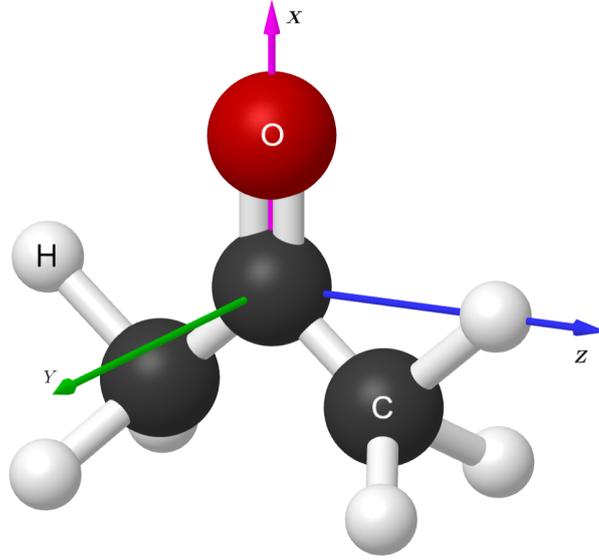


FIGURE 5.1 – Schéma de la molécule d'acétone en configuration C_{2v} utilisée dans ce chapitre.

des positions et orientations des molécules conduit à un signal d'alignement qui s'écrit [123] :

$$\mathcal{S} \sim \frac{1}{N} \sum_{m=1, N} \sum_{i=X, Y, Z} \alpha_{ii} \left[\Phi_{Zi}^m(t)^2 - \frac{1}{3} \right], \quad (5.1)$$

où N est le nombre total de molécules et $\Phi_{Zi}(t)$ correspond au cosinus directeur entre l'axe i de la molécule et l'axe z du laboratoire. Ces cosinus déterminent l'alignement de cet axe moléculaire i de la molécule par rapport à l'axe du laboratoire z (et de la direction du champ électrique laser) à un instant t . Le paramètre α_{ii} correspond à la composante du tenseur de polarisabilité α de la molécule selon l'axe i . Le modèle classique prévoit l'apparition des échos [87] mais pas des transitoires. En effet, l'apparition des transitoires est un phénomène purement quantique, et si une requantification est possible pour des molécules linéaires, l'incommensurabilité des vitesses de rotation pour les molécules qui présentent une forte asymétrie ne permet pas de déterminer leurs énergies de rotation.

Comme nous l'avons vu dans les chapitre 3 et chapitre 4, et dans d'autres études préalables réalisées sur des molécules linéaires [52] et symétriques [105], mesurer la relaxation collisionnelle est possible en utilisant les échos car la décroissance des échos et des transitoires est similaire. Numériquement, on génère donc des échos à pression constante pour plusieurs délais τ_{12} et en mesurant leur amplitude crête à crête on peut en extraire une valeur calculée de la constante de relaxation τ_c de l'acétone qui vaut ici 9 ps.amagat.

Concernant le modèle quantique, les énergies rotationnelles de la molécule sont déterminées à partir de l'Hamiltonien qui décrit le mouvement de rotation et qui prend en compte les effets de rotation ainsi que la distorsion. Le calcul consiste à diagonaliser cette matrice pour obtenir les valeurs propres et vecteurs propres qui correspondent aux niveaux d'énergies possibles et aux fonctions d'onde associées aux mouvements de rotation de l'acétone [124]. Comme mentionné dans le chapitre 1, la base employée ici pour décrire la rotation de la molécule sont les fonctions rotationnelles $|J, K, M\rangle$, avec J le nombre quantique rotationnel, K la projection de J sur l'axe Z de la molécule et M la projection de J sur l'axe z du laboratoire. Les niveaux rotationnels associés sont dénotés $JK_a K_c$ et sont caractérisés par leur symétrie C_{2v} . Comme décrit dans le chapitre 1 et [124] le couplage de la molécule avec le champ laser $\vec{E}(t)$ est décrit par $H_{\text{int}} = -\frac{1}{2} \vec{E}(t) \cdot \alpha \cdot \vec{E}(t)$. Ces calculs conduisent à un signal d'alignement qui s'écrit :

$$\mathcal{S} \sim \sum_{i=X, Y, Z} \alpha_{ii} \left(\langle \Phi_{zi}^2 \rangle - \frac{1}{3} \right), \quad (5.2)$$

et qui concorde avec celui calculé avec le modèle classique. Une trace de cet alignement simulé est

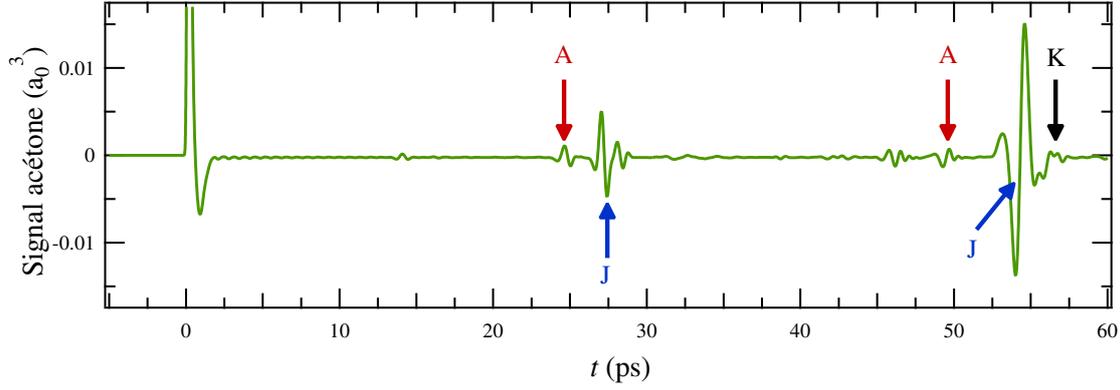


FIGURE 5.2 – Simulation quantique des transitoires d'alignement de l'acétone à température ambiante (300 K) et pour un éclairage de pompe P_1 de $12 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Des flèches indiquent la position des différents types de transitoires observés.

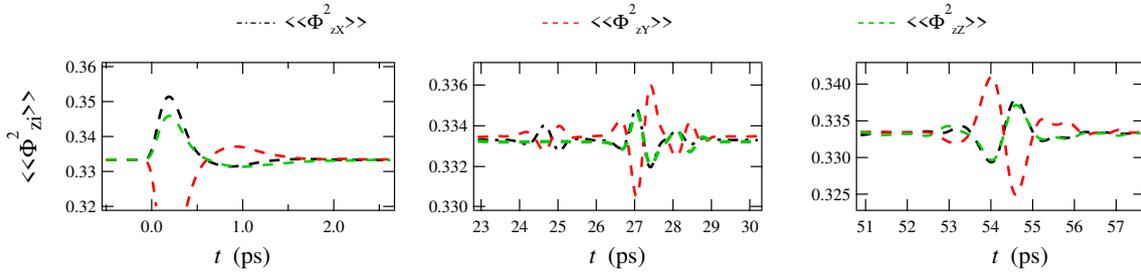


FIGURE 5.3 – Évolution temporelle des cosinus directeurs au carré de la molécule d'acétone, $\langle\langle\Phi_{zX}^2\rangle\rangle$ (tirets noirs), $\langle\langle\Phi_{zY}^2\rangle\rangle$ (tirets rouges) et $\langle\langle\Phi_{zZ}^2\rangle\rangle$ (tirets verts), pour le même éclairage de pompe que pour la figure 5.2. La figure de gauche présente le signal autour du délai 0 et celles du centre et de droite le signal autour des premiers et deuxièmes transitoires d'alignement, respectivement.

présenté sur la figure 5.2, où les différents transitoires détaillés plus loin dans ce paragraphe sont visibles.

À l'aide de ces modèles, il est possible de calculer l'évolution temporelle des trois cosinus directeurs au carré, $\langle\langle\Phi_{zX}^2\rangle\rangle$, $\langle\langle\Phi_{zY}^2\rangle\rangle$ et $\langle\langle\Phi_{zZ}^2\rangle\rangle$, ce qui nous renseigne sur les directions privilégiées d'alignement de la molécule. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.3 autour du délai 0 et du premier et deuxième transitoires de l'acétone. Les calculs sont réalisés pour une valeur de J maximale de 79 en supposant un équilibre de Boltzmann à une température de 300 K avant l'impulsion laser.

On observe au cours du temps un alignement quasi identique des axes X et Z , qui sont les deux axes de plus grande polarisabilité de valeurs quasi identiques $\alpha_{XX} = 46,82 a_0^3$ et $\alpha_{ZZ} = 45,63 a_0^3$ [124-126]. En revanche, l'axe Y est l'axe le moins polarisable ($\alpha_{YY} = 34,16 a_0^3$) et montre un comportement opposé à celui des axes X et Z , mais présente néanmoins le degré d'alignement le plus important. Cela est probablement dû à la polarisabilité quasi identique des axes X et Z qui vient « équilibrer » l'alignement de la molécule entre ces deux axes.

Les transitoires autour de 25 et 27 ps, et également autour de 54 ps correspondent aux transitoires de types A et J. Le modèle théorique, dans la limite des K_c et des K_a élevés, prévoit 4 types de transitoires pour la molécule d'acétone, A, J, K et C. Les transitoires de type J de l'acétone obéissent aux règles de sélection $\Delta K_c = 0$ [127], pour des cohérences $\Delta J = 1$ et 2 associées aux différences d'énergies $\Delta E = (A+B)(J+1)$ et $(A+B)(2J+3)$. Ces transitoires sont produits à $t = n/[2c(A+B)] = nT_J$, avec $T_J = 26,74$ ps et $n \geq 1$. Les transitoires de type K, $\Delta K_c = \pm 2$ et $\Delta J = 0$, sont produits à $t = n/[c(2A+2B-4C)] = nT_K$ avec $T_K = 56,355$ ps. Les transitoires de type A correspondent à des transitions $\Delta J = \Delta K_a = \pm 2$ et sont produits à $t = n/(4cA) = nT_A$ où $T_A = 24,551$ ps. Enfin, les transitoires de types C apparaissent à $t = n/(4cC) = nT_C$ avec $T_C = 50,883$ ps, pour $\Delta J = \Delta K_c = \pm 2$.

Ces transitoires de type C ne sont pas observés sur la [figure 5.2](#) car ils se recouvrent probablement avec le deuxième transitoire de type A. D'autres structures observées à environ 15 et 46 ps prédites par la théorie n'ont pas pu être identifiées car les formules utilisées pour déterminer les temps d'apparition des différents transitoires ne prédisent aucune structure à ces délais. En effet, ces formules sont valables pour des molécules symétriques (voir le chapitre 5 de [128]) ou quasi symétriques, et si elles fonctionnent relativement bien pour la molécule d'acétone présentée ici dans la limite des K_c et des K_a élevés, elles peuvent être insuffisantes pour prédire de manière précise tous les transitoires d'alignement.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Transitoires d'alignement

On s'intéresse dans un premier temps à l'alignement de la molécule d'acétone par une seule impulsion pompe P_1 . Le montage expérimental utilisé est le même que celui détaillé dans le [chapitre 2](#) et la cellule de gaz utilisée est la cellule en verre à basse pression également détaillée dans le [chapitre 2](#). En effet on rappelle que les expériences sont réalisées, au maximum, à la pression de vapeur saturante de l'acétone qui est de 0,25 bar à température ambiante. L'échantillon gazeux est préparé en détendant dans le vide de l'acétone liquide contenu dans un réservoir isolable de la cellule. Le signal d'alignement est enregistré sur 60 ps pour une faible pression de 0,15 bar d'acétone. Il est représenté sur la [figure 5.4](#) (trace rouge) et comparé au calcul quantique (tirets noirs). On observe expérimentalement deux transitoires à 27 et 54 ps prédits par les calculs théoriques de la section précédente, mais d'une amplitude relativement faible. Cela peut être expliqué par les trois raisons détaillées ci-dessous.

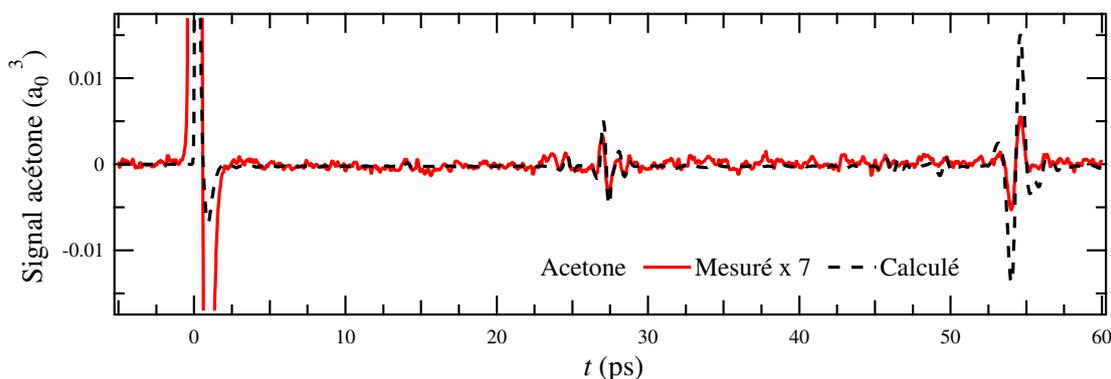


FIGURE 5.4 – Signal d'alignement à une seule pompe d'éclairage $12 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de l'acétone mesuré à température ambiante pour 0,15 bar de gaz dans la cellule (trace rouge) comparée à la simulation quantique ne prenant pas en compte les collisions (tirets noirs). L'échelle verticale est en unités de Bohr et le signal mesuré est multiplié par 7 pour correspondre au mieux au signal théorique.

5.2.1.1 Asymétrie de la molécule d'acétone

Premièrement, comme mentionné dans l'introduction, le caractère très asymétrique de la molécule d'acétone conduit à un degré d'alignement plus faible par rapport aux molécules symétriques ou linéaires, donc à des transitoires d'alignement de plus faible amplitude. En effet, le degré d'alignement atteint pour une molécule est étroitement lié à la possibilité pour celle-ci de rephaser ses cohérences rotationnelles à un temps T_R après l'excitation laser. L'incommensurabilité de ces énergies rotationnelles pour des molécules asymétriques se traduit donc dans le domaine temporel par des transitoires de faibles amplitudes. Pour se rendre compte du faible alignement de la molécule d'acétone, nous comparons son signal d'alignement à celui obtenu pour la molécule linéaire CO_2 . Une trace mesurée expérimentalement, dans les mêmes conditions expérimentales que l'acétone, et comparée à celle simulée par la théorie quantique est présentée sur la [figure 5.5](#). Comme on le voit d'après l'échelle des

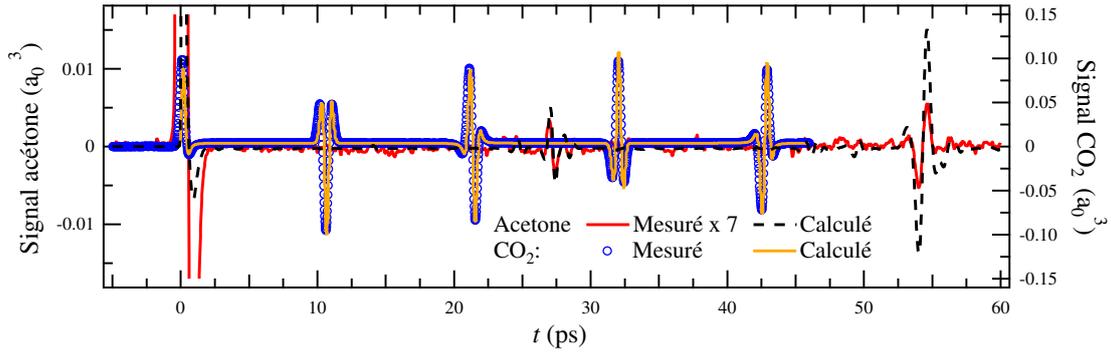


FIGURE 5.5 – Même signal d’acétone mesuré que celui présenté sur la figure 5.4 (trace rouge) et simulations quantique sans collisions correspondante (tirets noirs) mais comparé cette fois à une mesure du signal d’alignement sur CO_2 (cercles bleus) et à la simulation quantique (trace jaune) correspondante pour les mêmes conditions expérimentales.

ordonnées liée à CO_2 , les amplitudes des transitoires d’alignement ainsi que l’alignement permanent de cette molécule sont parfaitement reproduits par le modèle quantique, ce qui confirme la valeur de l’éclairement de la pompe P_1 à $12 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilisée pour les deux systèmes. En effet il est possible d’estimer l’éclairement laser effectif expérimental attendu car l’amplitude des transitoires varie suivant l’éclairement I et le permanent selon I^2 [42, 80].

Si pour ces deux molécules, les anisotropies de polarisabilités sont comparables ($\Delta\alpha(\text{CO}_2) = 15 a_0^3$ et $\Delta\alpha(\text{Acétone}) = 12 a_0^3$), les prédictions théoriques prévoient pour l’acétone une amplitude du second transitoire de type J environ 7 fois plus faible que le troisième transitoire de CO_2 situé à un délai comparable. Cela peut s’expliquer par le fait que pour les molécules asymétriques, seule une petite partie de l’impulsion laser est transférée aux sous-ensembles des transitions rotationnelles qui contribuent à un transitoire donné, comme expliqué dans la section 5.1. Ceci n’est pas le cas pour les molécules linéaires et symétriques pour lesquelles la portion d’énergie transférée aux sous-ensembles d’états rotationnels donnant lieu à un rephasage des cohérences est plus importante, à polarisabilité égale. Ceci est confirmé par la figure 5.6 (a) et (b) qui présente la contribution de chaque cohérence de même différence d’énergie $|E_{n'} - E_n|$ au signal d’alignement. S’il apparaît clair que toutes les cohérences contribuent de manière constructive au minimum et au maximum du transitoire pour CO_2 (figure 5.6 (a)), ce n’est pas le cas pour le transitoire sur l’acétone (figure 5.6 (b)) pour lequel les cohérences contribuent de manière irrégulière à l’alignement. Si l’on compare en plus l’échelle des contributions des cohérences figure 5.6 (c) et (d), celle-ci est beaucoup plus faible dans le cas de l’acétone. L’asymétrie de la molécule d’acétone est donc une première raison à la faible amplitude des transitoires d’alignement.

5.2.1.2 Relaxation collisionnelle importante

La deuxième raison permettant d’expliquer la faible amplitude des transitoires d’alignement de l’acétone est une relaxation collisionnelle importante. Le potentiel d’interaction dipôle-dipôle entre les molécules est important et à longue portée, ce qui amplifie la décroissance des transitoires d’alignement qui apparaissent à des temps relativement longs. On voit aisément cet amortissement sur la figure 5.4 qui compare une trace expérimentale à la théorie simulée dans des conditions sans collisions, où les transitoires mesurés expérimentalement ont une amplitude plus faible que celles attendues en théorie. Pour confirmer cette affirmation, nous mesurons le rapport R_{exp} des amplitudes du deuxième transitoire de type J par rapport au premier et calculons ce même rapport R_{th} en théorie. On peut ensuite déterminer la valeur du taux de relaxation de l’acétone γ selon la formule :

$$\gamma = -\frac{1}{\tau_J} \ln \left(\frac{R_{\text{exp.}}}{R_{\text{th.}}} \right), \quad (5.3)$$

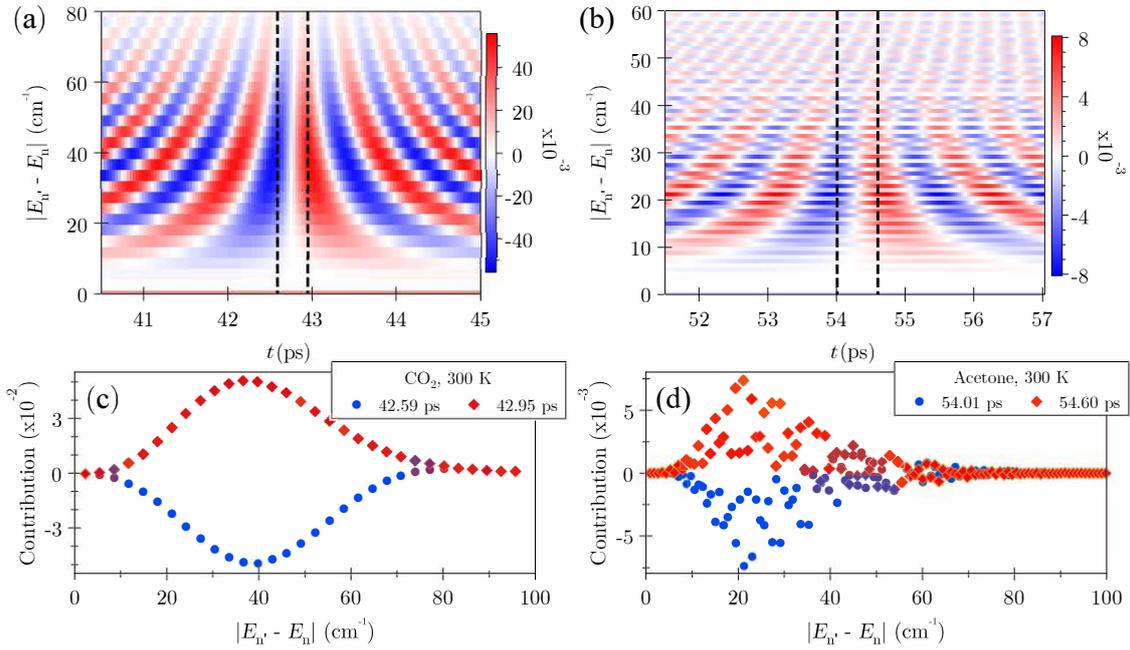


FIGURE 5.6 – (a) Somme des contributions des cohérences de même différence d'énergie $|E_{n'} - E_n|$ au signal d'alignement en fonction du temps t et de $|E_{n'} - E_n|$ pour CO_2 [(a) et (c)] autour du 4^{ème} transitoire et pour acétone [(b) et (d)] autour du second transitoire de J . Les deux lignes en tiret verticales sur (a) et (b) indiquent les positions du minimum et du maximum du transitoire d'alignement. Les courbes montrées en (c) et (d) présentent la somme des cohérences de (a) et (b) pour chaque temps t .

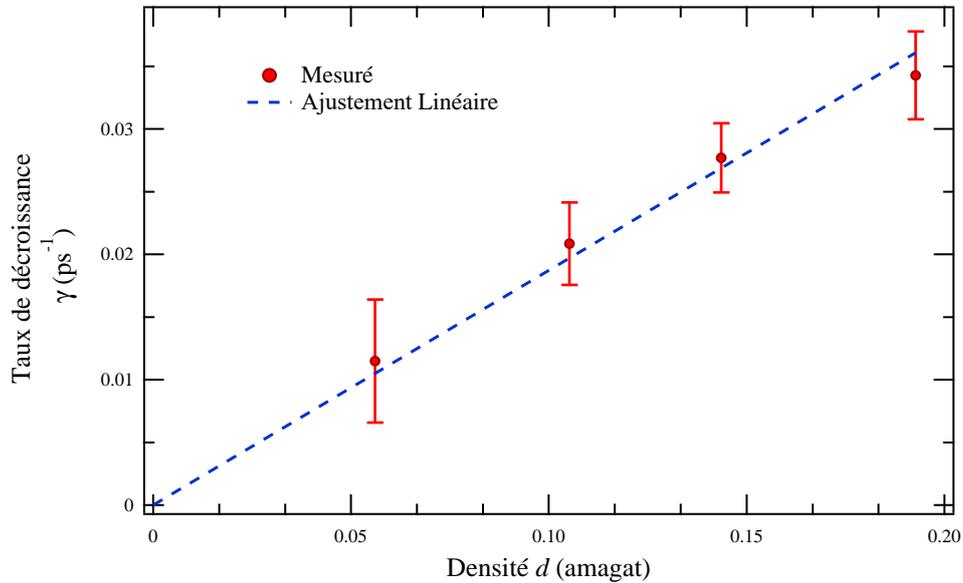


FIGURE 5.7 – Taux de décroissance des transitoires d'alignement J de l'acétone (cercles rouges) avec les barres d'erreur correspondantes en fonction de la densité de gaz d dans la cellule. La constante de relaxation de la molécule est extraite à partir de la pente de l'ajustement linéaire de ces résultats (ligne tirets bleus).

où τ_J correspond au délai entre les deux transitoires J . On répète cet exercice pour plusieurs densités d de gaz. Ces résultats, reportés sur la [figure 5.7](#) (cercles rouges), sont ensuite ajustés linéairement (tirets bleus) pour obtenir une droite dont l'équation s'écrit $\gamma = \gamma_0 d$. On peut maintenant extraire la constante de relaxation $t_c = \gamma_0^{-1} = 5,4 \pm 0,4$ ps.amagat de l'acétone. Les calculs théoriques CMDS obtenus avec un simple potentiel acétone-acétone prédisent une valeur de 9 ps.amagat. Le taux de relaxation extrait de nos mesures, qui au final n'exploite que deux délais (deux transitoires), concorde raisonnablement avec cette prédiction. La constante de relaxation obtenue sur l'acétone est donc bien plus inférieure à celle mesurée sur d'autres gaz dans cette thèse comme le $N_2O(5\%)-He(95\%)$ (environ 65 ps.amagat), CO_2 (environ 50 ps.amagat) ou encore HCl (environ 20 ps.amagat). En plus de la masse importante de l'acétone, les collisions entre ces molécules impliquent un potentiel à plus large portée que les deux autres molécules citées précédemment.

5.2.1.3 Photodissociation de la molécule

En prenant en compte l'asymétrie de la molécule et la relaxation collisionnelle importante, cela ne suffit toujours pas à expliquer pleinement la faible amplitude des transitoires de l'acétone. En effet, le rapport expérimental du troisième transitoire mesuré sur CO_2 par rapport au deuxième transitoire J de l'acétone est de 121. En théorie, si l'on considère le modèle sans collisions pour l'acétone, ce rapport est de 7, et de 29 si l'on prend en compte la valeur mesurée du γ_0 pour la relaxation collisionnelle dans les calculs. Cet écart important est probablement dû à une photodissociation de la molécule d'acétone induite par l'impulsion laser femtoseconde. Pour appuyer cette hypothèse, nous mesurons les dépendances en énergie du 2^{ème} transitoire J de la molécule d'acétone et du 3^{ème} transitoire de CO_2 . Les amplitudes de ces transitoires sont présentées sur la [figure 5.8](#) en fonction de l'énergie de l'impulsion laser, mesurées pour une pression de 0,15 bar. On remarque que l'amplitude du transitoire de CO_2 augmente linéairement avec l'énergie, mais on observe une saturation sur l'acétone. En revanche, les simulations numériques dans le même régime d'intensité prévoient une amplitude des transitoires qui évolue linéairement avec l'énergie de l'impulsion pour les deux molécules. Il est connu que l'excitation à un photon de l'état excité S_1 de l'acétone à une longueur d'onde proche de 266 nm [129-132] conduit à une rupture efficace de la liaison C-C, avec un rendement quantique atteignant 1 pour 256,4 nm. Nous pensons qu'il est donc possible que l'excitation à trois photons, induite par l'impulsion laser à 800 nm,

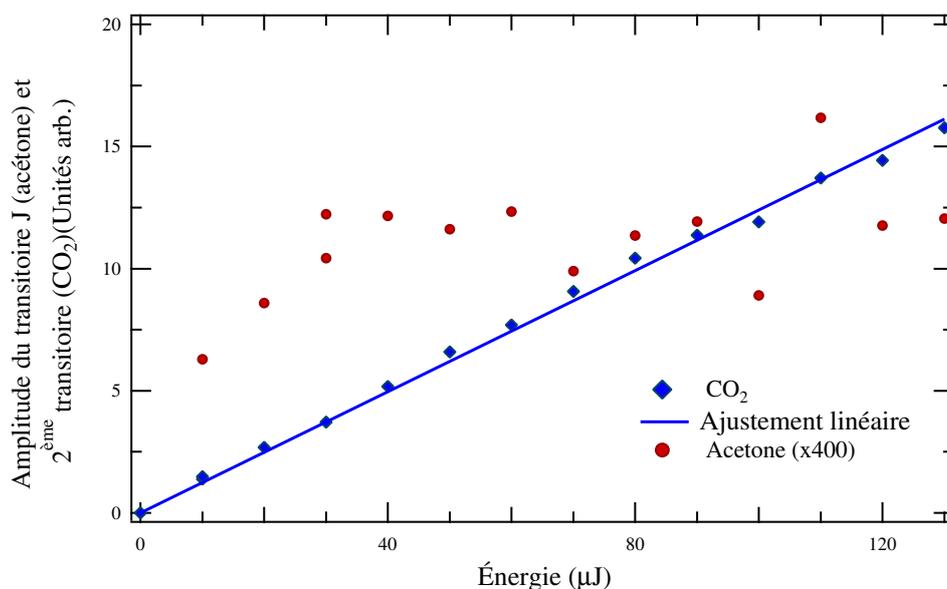


FIGURE 5.8 – Dépendances en énergie des amplitudes crête à crête du troisième transitoire de CO_2 (losanges bleus) et du second transitoire J de l'acétone (cercles rouges), mesurées pour les mêmes conditions expérimentales à 0,15 bar. L'ajustement linéaire pour les valeurs de CO_2 est tracé en ligne bleue.

excite également l'état S_1 à un taux plus faible que celle à un photon mais qui reste néanmoins suffisant pour réduire le nombre de molécules d'acétone dans la zone d'interaction avec l'impulsion laser et donc réduire le signal d'alignement. On peut estimer la quantité de molécules potentiellement perdues par cette excitation de l'état S_1 à partir de la figure 5.8. On observe que la dépendance en énergie de l'acétone dévie d'un comportement linéaire à partir de la plus faible valeur d'énergie mesurée, 10 μJ . Si on suppose que pour des énergies plus faibles que cette valeur la linéarité est bien présente, en traçant une droite reliant l'origine de la figure à l'amplitude mesurée à 10 μJ , et en l'extrapolant jusqu'à 35 μJ , qui correspond à l'éclairement de 12 $\text{TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilisé pour toutes les mesures, il est possible d'estimer qu'au moins 50% des molécules n'ont pas été alignées par l'impulsion pompe. Nous ne savons pas exactement à partir de quelle énergie la saturation s'installe donc ce pourcentage constitue une limite minimale. De plus, comme indiqué au début de ce paragraphe, les transitoires d'acétone sont environ 4 fois plus petits que ceux attendus en théorie (121/29). Il est donc raisonnable d'estimer qu'entre 50% et 75% de la population à l'état fondamental est portée dans l'état S_1 . Cette photodissociation de la molécule d'acétone lors de son interaction avec l'impulsion laser constitue ainsi la troisième et dernière raison que l'on peut évoquer pour expliquer la faiblesse du signal des transitoires d'alignement.

5.2.2 Échos rotationnels

Afin d'améliorer le signal d'alignement de l'acétone, dans les mêmes conditions expérimentales, nous utilisons les échos rotationnels en introduisant une deuxième impulsion pompe que l'on nomme P_2 [51]. Des mesures d'échos pour deux délais $\tau_{12} = 4,93$ et 6,11 ps sont présentées sur la figure 5.9 (a). Quatre échos sont observés pour chaque délais. Le premier (écho principal noté E1) et celui du second ordre (E2), produits à $2\tau_{12}$ et $3\tau_{12}$ respectivement, et des échos fractionnaires d'amplitude plus faible à $3/2$ de τ_{12} et $5/2$ de τ_{12} (EF). Ces deux traces expérimentales sont présentées avec la même échelle verticale que sur la figure 5.4 permettant une comparaison directe entre l'alignement à une seule pompe et le signal d'écho à deux impulsions. On observe un gain d'un facteur 2 sur le deuxième transitoire de type J de l'acétone entre le signal produit par une et deux impulsions pompes. La figure 5.9 (b) présente pour la même échelle de temps que la figure 5.9 (a) les simulations du signal d'écho obtenues avec les modèles classique et quantique. Les simulations numériques présentent un bon accord avec le signal mesuré expérimentalement, et les échos fractionnaires sont également prédits.

Notons que pour des molécules linéaires et une détection proportionnelle au $\langle \cos^2(\theta) \rangle(t)$, seuls les échos du premier, deuxième et de plus haut ordres sont observés [51, 66, 100]. Les échos fractionnaires peuvent apparaître sur des molécules linéaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre trois [65] ou supérieur [133] sensibles à des observables d'ordre supérieur ($\langle \cos^{2n}(\theta) \rangle(t)$, $n > 1$). Pour expliquer la présence d'échos fractionnaires dans l'acétone, on rappelle que les transitions en $\Delta J = 1$ sont autorisées pour les molécules asymétriques, contrairement aux molécules linéaires. Les échos sont produits via un

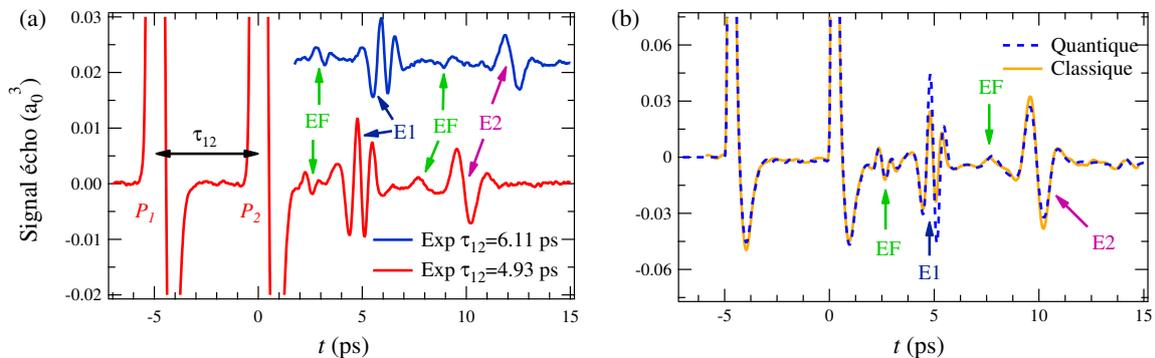


FIGURE 5.9 – (a) Échos rotationnels d'alignement mesurés dans l'acétone pour deux délais entre les pompes P_1 et P_2 $\tau_{12} = 4,93$ (trace rouge) et 6,11 ps (trace bleue) pour une pression de 0,15 bar. Les échos du premier (E1) et second ordre (E2) sont observés, à $2\tau_{12}$ et $3\tau_{12}$ respectivement, ainsi que des échos fractionnaires (EF), tous indiqués par des flèches. (b) Simulations classique et quantique du signal d'écho, pour $\tau_{12} = 4,93$ ps.

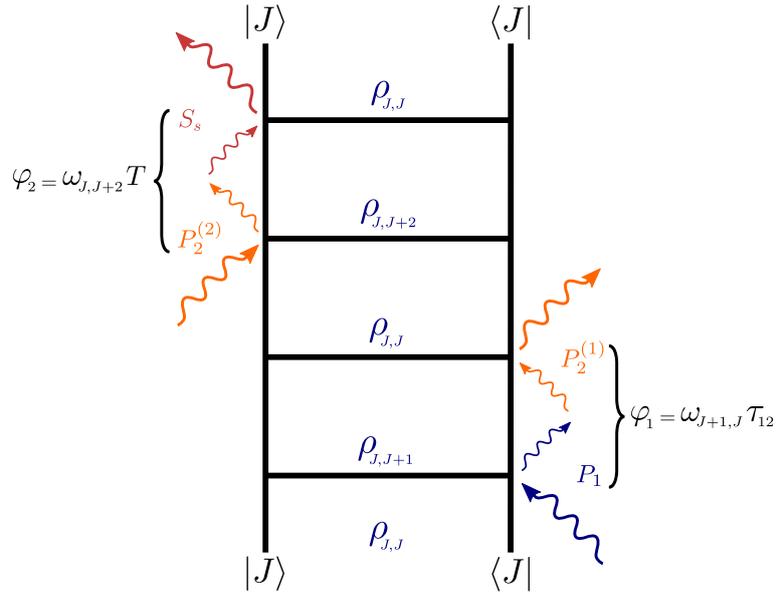


FIGURE 5.10 – Diagramme de Feynman correspondant à un chemin quantique possible conduisant à l'apparition d'un écho fractionnaire. Les flèches illustrent les interactions Raman produisant soit une augmentation (flèche longue suivie d'une flèche courte) ou une diminution (flèche courte suivie d'une flèche longue) de l'énergie rotationnelle du système suite à l'interaction avec les deux impulsions pompes, P_1 et P_2 , et sonde, S_s .

processus non linéaire qui implique des interférences constructives entre des chemins quantiques [67, 87]. La figure 5.10 présente un diagramme de Feynman d'un chemin responsable de l'apparition d'échos fractionnaires. En partant d'un niveau rotationnel J , l'impulsion pompe P_1 produit une cohérence de type J avec $\Delta J = 1$ et $\Delta K_c = 0$, associée à la fréquence Raman $\omega_{J+1,J} = 2\pi c(A+B)(J+1)$. La phase accumulée par le système après cette impulsion au moment où la deuxième impulsion pompe P_2 intervient vaut $\varphi_1 = \omega_{J+1,J}\tau_{12}$. Cette deuxième impulsion crée une cohérence de type J avec $\Delta J = 2$ et $\Delta K_c = 0$, associée à la fréquence $\omega_{J,J+2} = -2\pi c(A+B)(2J+3)$. La phase accumulée par le système moléculaire à un instant T après P_2 est donc notée $\varphi_2 = \omega_{J,J+2}T$. Dans la limite des J élevés, on constate que les deux phases φ_1 et φ_2 se compensent à $T \approx \frac{1}{2}\tau_{12}$ conduisant ainsi à un rephasage des cohérences et donc à l'apparition d'un écho fractionnaire. Notons que les molécules symétriques présentent également des échos fractionnaires car elles possèdent aussi des cohérences de type J avec $\Delta K = 0$ et $\Delta J = \pm 1$ et ± 2 . Si ces échos fractionnaires n'ont jamais été signalés dans les études déjà réalisées [100, 105], cela est probablement dû à la faible amplitude de l'effet. Par contre, pour les molécules linéaires, les cohérences de type $\Delta J = \pm 1$ n'existent pas donc ces échos ne sont jamais observés [51, 66, 100]. L'observation d'échos fractionnaires sur la molécule d'acétone est donc lié à la non linéarité de la molécule, et peuvent donc être utile à l'avenir pour révéler la nature non linéaire d'un système inconnu.

5.3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'alignement de l'acétone après une impulsion laser femto-seconde est peu efficace. La première raison est la nature très asymétrique de la molécule qui conduit à une faible commensurabilité des énergies rotationnelles et donc à des transitoires d'alignement qui disparaissent rapidement au cours du temps. La deuxième raison est une relaxation collisionnelle importante en raison d'une interaction dipôle-dipôle importante qui se traduit par une très faible constante de relaxation $5,4 \pm 0,4$ ps.amagat. Enfin, la troisième raison évoquée pour expliquer la faiblesse des amplitudes des transitoires d'alignement par rapport à la théorie attendue est une probable importante photodissociation de la molécule d'acétone par l'excitation à 3 photons de 800 nm. Afin d'améliorer le signal d'alignement, des échos rotationnels ont été générés ce qui a permis d'augmenter le degré

d'alignement d'un facteur 2 par rapport à l'alignement à une seule pompe. Pour la première fois, des mesures de biréfringence sensible au $\cos^2 \theta$ ont révélée la présence d'échos fractionnaires, confirmée par les modèles théoriques, et attribuée à la non linéarité de la molécule. En perspective de ces travaux, on pourra envisager d'utiliser les échos rotationnels afin d'étudier d'autres molécules asymétriques dont les transitoires d'alignement sont comparables voire plus faibles que ceux de l'acétone.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Review Research* sous la référence

Junyang MA et al. « Echo-assisted impulsive alignment of room-temperature acetone molecules ». Dans : *Phys. Rev. Research* 3.2 (2021), p. 023192 [103]

Conclusion générale et ouverture

Au cours de cette thèse, nous avons exploré la dynamique collisionnelle de molécules alignées par impulsion laser. Nous avons dans un premier temps introduit les bases théoriques nécessaires à la compréhension de l'alignement moléculaire induit par une impulsion laser femtoseconde non résonnante. À des pressions élevées, pour lesquelles la décroissance des transitoires d'alignement n'étaient plus mesurables, nous avons eu recours aux échos rotationnels pour sonder la relaxation des cohérences rotationnelles à des temps courts comparables aux durées des collisions. Les échos se sont également révélés utiles pour l'étude de la molécule d'acétone, relativement difficile à aligner en raison de la forte asymétrie de son tenseur d'inertie conjuguée à une relaxation collisionnelle importante. Les premières investigations de relaxation collisionnelle ont portées sur des molécules de CO_2 et HCl , purs et infiniment dilués dans l'hélium, aux temps très courts (< 15 ps). Ces expériences ont permis de mettre en évidence expérimentalement, dans le domaine temporel, l'impact significatif d'effets non séculaires et non markoviens sur la relaxation des cohérences induite par collisions. Les transitoires d'alignement et échos, en fonction de la période de rotation T_R des molécules, ont été enregistrés à délai fixe pour des densités d variables afin d'en extraire les constantes de relaxation normalisées en pression des gaz. Une approche similaire a été appliquée à la molécule d'acétone.

Les mesures de la relaxation collisionnelle des échos à densité fixe mais à délai variable nécessitent la prise en compte de la dépendance de l'amplitude de l'écho par rapport à l'éclairement P_2 de la deuxième impulsion laser excitatrice. En effet, il a été montré que pour chaque délais τ_{12} entre la première impulsion pompe P_1 et P_2 , il existe une valeur de P_2 distincte qui maximise le signal d'écho. Pour un éclairement fixe de P_2 , l'amplitude de l'écho n'est pas constante en fonction de τ_{12} , et optimiser l'éclairement de la deuxième pompe pour chaque délai peut s'avérer fastidieux. Une solution à ce problème a été élaborée dans le [chapitre 4](#), où un modulateur spatial de lumière associé à un algorithme d'évolution a été utilisé afin d'optimiser automatiquement l'éclairement de P_2 pour chaque délai τ_{12} . Cette approche a permis de maintenir une amplitude d'écho constante sur une plage de 15 ps, à basse pression, et de mesurer la constante de relaxation du gaz directement en fonction du temps, à plus haute pression. Pour valider cette méthode, des mesures ont été réalisées sur des molécules alignées déjà étudiées dont la dynamique collisionnelle était connue, afin de comparer les valeurs de constantes de relaxation mesurées à celles de la littérature. Cette expérience a permis un gain de temps considérable, tant sur l'acquisition que sur la production d'échos d'amplitude constante sur une plage temporelle importante, mais a néanmoins présenté quelques limitations. En effet, la dispersion de l'énergie au niveau du SLM lors de l'application de délais τ_{12} et la présence de répliques induites par la mise en forme des impulsions limitent la disponibilité d'énergie sur la deuxième pompe P_2 pour des délais supérieurs à $\tau_{12} = 8$ ps.

En perspective de ces travaux, il serait intéressant d'étudier des molécules présentant des moments d'inertie plus importants que ceux étudiés durant cette thèse, dont les transitoires d'alignement seraient difficilement, voir impossible à observer (aux temps longs) en raison de la relaxation collisionnelle. L'utilisation des échos rotationnels pourrait s'avérer particulièrement utile pour l'étude de tels systèmes.

Enfin, notons que des mesures préliminaires d'alignement par impulsion laser résonnante ont été réalisées sur la molécule d'iode. Afin de tirer profit des résonances, l'échantillon gazeux a été excité à l'aide d'impulsions de différentes longueurs d'onde résonnantes délivrées par le NOPA décrit dans le [chapitre 2](#). Un degré d'alignement maximal a été observé pour une longueur d'onde de 568 nm, ce qui correspond bien à la région du spectre où les transitions du diode sont les plus intenses pour le

domaine de longueurs d'onde étudiées durant cette étude [134]. L'amplification résonnante du signal d'alignement a été évaluée en comparant les traces d'alignement obtenues sur I_2 à celles de la molécule de CO_2 qui a servi de référence. L'analyse de ces résultats ainsi que le développement d'un modèle théorique sont encore en cours.

Bibliographie

- [1] Moshe SHAPIRO et Paul BRUMER. *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*. Wiley, 2003.
- [2] Stuart A. RICE et Meishan ZHAO. *Optical Control of Molecular Dynamics*. Wiley, 2000.
- [3] Tamar SEIDEMAN et Edward HAMILTON. « Nonadiabatic Alignment by Intense Pulses. Concepts, Theory, and Directions ». Dans : *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Sous la dir. de P. R. BERMAN et C. C. LIN. T. 52. Academic Press, 2005, p. 289-329.
- [4] Henrik STAPELFELDT et Tamar SEIDEMAN. « Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses ». Dans : *Reviews of Modern Physics* 75.2 (2003), p. 543-557.
- [5] Kang LIN, Ilya TUTUNNIKOV, Junyang MA, Junjie QIANG, Lianrong ZHOU, Olivier FAUCHER, Yehiam PRIOR, Ilya AVERBUKH et Jian WU. « Spatiotemporal rotational dynamics of laser-driven molecules ». Dans : *Adv. Photonics* 2.2 (2020), p. 024002.
- [6] Christiane P. KOCH, Mikhail LEMESHKO et Dominique SUGNY. « Quantum control of molecular rotation ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 91.3 (2019), p. 035005.
- [7] H. J. LOESCH et A. REMSCHEID. « Brute Force in Molecular Reaction Dynamics : A Novel Technique for Measuring Steric Effects ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 93.7 (1990), p. 4779-4790.
- [8] Maurice H. M. JANSSEN, David H. PARKER et Steven STOLTE. « Steric Effects on Electronically Excited Product Channels in Reactions between $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ and $\text{CH}_3\text{X}(\text{JKM})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.40 (1996), p. 16066-16071.
- [9] Constantin BRIF, Raj CHAKRABARTI et Herschel RABITZ. « Control of quantum phenomena : past, present and future ». Dans : *New Journal of Physics* 12.7 (2010), p. 075008.
- [10] F. ROSCA-PRUNA et M. J. J. VRAKKING. « Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 87.15 (2001), p. 153902/1-4.
- [11] F. ROSCA-PRUNA et M. J. J. VRAKKING. « Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. I. Experimental results ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 116.15 (2002), p. 6567-6578.
- [12] K. MIYAZAKI, M. KAKU, G. MIYAJI, A. ABDURROUF et F. H. M. FAISAL. « Field-Free Alignment of Molecules Observed with High-Order Harmonic Generation ». Dans : *Physical Review Letters* 95.24 (2005), p. 243903.
- [13] 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 ». Dans : *Physical Review A* 65.5 (2002), p. 053805.
- [14] J. ITATANI, D. ZEIDLER, J. LEVESQUE, Michael SPANNER, D. M. VILLENEUVE et P. B. CORKUM. « Controlling High Harmonic Generation with Molecular Wave Packets ». Dans : *Physical Review Letters* 94.12 (2005), p. 123902.
- [15] A COUAIRON et A MYSYROWICZ. « Femtosecond filamentation in transparent media ». en. Dans : *Physics Reports* 441.2-4 (2007), p. 47-189.

- [16] Vincent LORIOT, Edouard HERTZ, Olivier FAUCHER et Bruno LAVOREL. « Measurement of high order Kerr refractive index of major air components ». Dans : *Optics Express* 17.16 (2009), p. 13429.
- [17] Th. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, F. BILLARD, D. SUGNY, O. FAUCHER, S. IVANOV, J.-M. HARTMANN, C. BOULET et B. LAVOREL. « Field-free molecular alignment for probing collisional relaxation dynamics ». Dans : *Physical Review A* 87.2 (2013), p. 023409.
- [18] F. CHAUSSARD, Th. VIEILLARD, F. BILLARD, O. FAUCHER, J.-M. HARTMANN, C. BOULET et B. LAVOREL. « Dissipation of post-pulse laser-induced alignment of CO₂ through collisions with Ar : Dissipation of post-pulse laser-induced alignment of CO₂ ». Dans : *Journal of Raman Spectroscopy* 46.8 (2015), p. 691-694.
- [19] Firas TRAWI, Franck BILLARD, Olivier FAUCHER, Pierre BÉJOT et Edouard HERTZ. « Molecular Quantum Interface for Storing and Manipulating Ultrashort Optical Vortex ». Dans : *Laser & Photonics Reviews* 17.2 (2023), p. 2200525.
- [20] D. NORMAND, L. A. LOMPRES et C. CORNAGGIA. « Laser-Induced Molecular Alignment Probed by a Double-Pulse Experiment ». Dans : *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 25.20 (1992), p. L497.
- [21] Bretislav FRIEDRICH et Dudley HERSCHBACH. « Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields ». Dans : *Physical Review Letters* 74.23 (1995), p. 4623-4626.
- [22] Tamar SEIDEMAN. « Rotational Excitation and Molecular Alignment in Intense Laser Fields ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 103.18 (1995), p. 7887-7896.
- [23] Bretislav FRIEDRICH et HERSCHBACH. « Manipulating Molecules via Combined Static and Laser Fields ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.49 (1999), p. 10280-10288.
- [24] Niels E. HENRIKSEN. « Molecular Alignment and Orientation in Short Pulse Laser Fields ». Dans : *Chemical Physics Letters* 312.2 (1999), p. 196-202.
- [25] Mette MACHHOLM et Niels E. HENRIKSEN. « Field-Free Orientation of Molecules ». Dans : *Physical Review Letters* 87.19 (2001), p. 193001.
- [26] Juan ORTIGOSO, Mirta RODRÍGUEZ, Manish GUPTA et Bretislav FRIEDRICH. « Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.8 (1999), p. 3870-3875.
- [27] Tamar SEIDEMAN. « On the Dynamics of Rotationally Broad, Spatially Aligned Wave Packets ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 115.13 (2001), p. 5965-5973.
- [28] Tamar SEIDEMAN. « Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets ». Dans : *Physical Review Letters* 83.24 (1999), p. 4971-4974.
- [29] R. TORRES, R. DE NALDA et J. P. MARANGOS. « Dynamics of Laser-Induced Molecular Alignment in the Impulsive and Adiabatic Regimes : A Direct Comparison ». Dans : *Physical Review A* 72.2 (2005), p. 023420.
- [30] Yasuhiro OHSHIMA et Hirokazu HASEGAWA. « Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields ». Dans : *International Reviews in Physical Chemistry* 29.4 (2010), p. 619-663.
- [31] D. DAEMS, S. GUÉRIN, E. HERTZ, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Field-Free Two-Direction Alignment Alternation of Linear Molecules by Elliptic Laser Pulses ». Dans : *Physical Review Letters* 95.6 (2005), p. 063005.
- [32] Edward HAMILTON, Tamar SEIDEMAN, Tine EJDRUP, Mikael D. POULSEN, Christer Z. BISGAARD, Simon S. VIFTRUP et Henrik STAPELFELDT. « Alignment of Symmetric Top Molecules by Short Laser Pulses ». Dans : *Physical Review A* 72.4 (2005), p. 043402.
- [33] Lotte HOLMEGAARD, Simon S. VIFTRUP, Vinod KUMARAPPAN, Christer Z. BISGAARD, Henrik STAPELFELDT, Edward HAMILTON et Tamar SEIDEMAN. « Control of Rotational Wave-Packet Dynamics in Asymmetric Top Molecules ». Dans : *Physical Review A* 75.5 (2007), p. 051403.

- [34] Jakob Juul LARSEN, Hirofumi SAKAI, C. P. SAFVAN, Ida WENDT-LARSEN et Henrik STAPELFELDT. « Aligning Molecules with Intense Nonresonant Laser Fields ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 111.17 (1999), p. 7774-7781.
- [35] V. LORIOT, R. TEHINI, E. HERTZ, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Snapshot Imaging of Postpulse Transient Molecular Alignment Revivals ». Dans : *Physical Review A* 78.1 (2008), p. 013412.
- [36] B. LAVOREL, Ph. BABILOTTE, G. KARRAS, F. BILLARD, E. HERTZ et O. FAUCHER. « Measurement of dichroism in aligned molecules ». Dans : *Physical Review A* 94.4 (2016), p. 043422.
- [37] Sharly FLEISCHER, Yuri KHODORKOVSKY, Erez GERSHNABEL, Yehiam PRIOR et Ilya Sh. AVERBUKH. « Molecular Alignment Induced by Ultrashort Laser Pulses and Its Impact on Molecular Motion ». Dans : *Israel Journal of Chemistry* 52.5 (2012), p. 414-437.
- [38] Vijit V. NAUTIYAL, Sumana DEVI, Ashish TYAGI, Bhavna VIDHANI, Anjali MAAN et Vinod PRASAD. « Orientation and Alignment dynamics of polar molecule driven by shaped laser pulses ». Dans : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 256 (2021), p. 119663.
- [39] H. ZHANG, F. BILLARD, O. FAUCHER et B. LAVOREL. « Time-domain measurement of pure rotational Raman collisional linewidths of ethane C₂H₆ ». Dans : *J. Raman Spectrosc.* 49.8 (2018), p. 1350-1355.
- [40] Vincent RENARD, Olivier FAUCHER et Bruno LAVOREL. « Measurement of Laser-Induced Alignment of Molecules by Cross Defocusing ». Dans : *Optics Letters* 30.1 (2005), p. 70-72.
- [41] V. RENARD, M. RENARD, S. GUERIN, Y. T. PASHAYAN, B. LAVOREL, O. FAUCHER et H. R. JAUSLIN. « Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 90.15 (2003), p. 153601.
- [42] V. RENARD, M. RENARD, A. ROUZÉE, S. GUÉRIN, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment ». Dans : *Physical Review A* 70.3 (2004), p. 033420.
- [43] A. ROUZÉE, V. BOUDON, B. LAVOREL, O. FAUCHER et W. RABALLAND. « Rotational Raman spectroscopy of ethylene using a femtosecond time-resolved pump-probe technique ». Dans : *J. Chem. Phys.* 123.15 (2005), p. 154309.
- [44] Hirofumi SAKAI, C. P. SAFVAN, Jakob Juul LARSEN, Karen Marie HILLIGSO/E, Kasper HALD et Henrik STAPELFELDT. « Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.21 (1999), p. 10235-10238.
- [45] A. ROUZÉE, S. GUÉRIN, V. BOUDON, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule ». Dans : *Physical Review A* 73.3 (2006), p. 033418.
- [46] Emmanuel PÉRONNE, Mikael D. POULSEN, Henrik STAPELFELDT, Christer Z. BISGAARD, Edward HAMILTON et Tamar SEIDEMAN. « Nonadiabatic Laser-Induced Alignment of Iodobenzene Molecules ». Dans : *Physical Review A* 70.6 (2004), p. 063410.
- [47] E. HERTZ, A. ROUZÉE, S. GUÉRIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Optimization of Field-Free Molecular Alignment by Phase-Shaped Laser Pulses ». Dans : *Physical Review A* 75.3 (2007), p. 031403.
- [48] T. VIEILLARD, F. CHAUSSARD, D. SUGNY, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Field-free molecular alignment of CO₂ mixtures in presence of collisional relaxation ». Dans : *Journal of Raman Spectroscopy* 39.6 (2008), p. 694-699.
- [49] S. RAMAKRISHNA et Tamar SEIDEMAN. « Intense Laser Alignment in Dissipative Media as a Route to Solvent Dynamics ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 95.11 (2005), p. 113001.
- [50] J. M. HARTMANN et al. « Ab initio calculations of the spectral shapes of CO₂ isolated lines including non-Voigt effects and comparisons with experiments ». Dans : *Phys. Rev. A* 87.1 (2013), p. 013403.
- [51] G. KARRAS, E. HERTZ, F. BILLARD, B. LAVOREL, J. M. HARTMANN, O. FAUCHER, Erez GERSHNABEL, Yehiam PRIOR et Ilya Sh AVERBUKH. « Orientation and alignment echoes ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 114.15 (2015), p. 153601.

- [52] H. ZHANG et al. « Rotational Echoes as a Tool for Investigating Ultrafast Collisional Dynamics of Molecules ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 122.19 (2019), p. 193401.
- [53] Richard N. ZARE. *Angular momentum : understanding spatial aspects in chemistry and physics*. The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. New York : Wiley, 1988. 349 p.
- [54] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Franck LALOË. *Mécanique quantique - Tome I*.
- [55] M. RENARD, E. HERTZ, S. GUÉRIN, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Control of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses ». Dans : *Physical Review A* 72.2 (2005), p. 025401.
- [56] J. Michael HOLLAS. *High resolution spectroscopy*. Butterworths, 1982.
- [57] E. L. HAHN. « Spin Echoes ». Dans : *Physical Review* 80.4 (1950), p. 580-594.
- [58] R. M. HILL et D. E. KAPLAN. « Cyclotron Resonance Echo ». Dans : *Physical Review Letters* 14.26 (1965), p. 1062-1063.
- [59] R. W. GOULD. « Echo Phenomena ». Dans : *Physics Letters* 19.6 (1965), p. 477-478.
- [60] R. W. GOULD, T. M. O'NEIL et J. H. MALMBERG. « Plasma Wave Echo ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967), p. 219-222.
- [61] N. A. KURNIT, I. D. ABELLA et S. R. HARTMANN. « Observation of a Photon Echo ». Dans : *Physical Review Letters* 13.19 (1964), p. 567-568.
- [62] A. BULATOV, A. KUKLOV, B. E. VUGMEISTER et H. RABITZ. « Echo in Optical Lattices : Stimulated Revival of Breathing Oscillations ». Dans : *Physical Review A* 57.5 (1998), p. 3788-3792.
- [63] M. HERRERA, T. M. ANTONSEN, E. OTT et S. FISHMAN. « Echoes and Revival Echoes in Systems of Anharmonically Confined Atoms ». Dans : *Physical Review A* 86.2 (2012), p. 023613.
- [64] L. K. SPENTZOURIS, J.-F. OSTIGUY et P. L. COLESTOCK. « Direct Measurement of Diffusion Rates in High Energy Synchrotrons Using Longitudinal Beam Echoes ». Dans : *Physical Review Letters* 76.4 (1996), p. 620-623.
- [65] G. KARRAS, E. HERTZ, F. BILLARD, B. LAVOREL, G. SIOUR, J. M. HARTMANN, O. FAUCHER, Erez GERSHNABEL, Yehiam PRIOR et Ilya Sh AVERBUKH. « Experimental observation of fractional echoes ». Dans : *Phys. Rev. A* 94.3 (2016), p. 033404.
- [66] Junyang MA, Haisu ZHANG, Bruno LAVOREL, Franck BILLARD, Edouard HERTZ, Jian WU, Christian BOULET, Jean-Michel HARTMANN et Olivier FAUCHER. « Observing collisions beyond the secular approximation limit ». Dans : *Nature Commun.* 10.1 (2019), p. 5780.
- [67] Dina ROSENBERG, Ran DAMARI et Sharly FLEISCHER. « Echo Spectroscopy in Multilevel Quantum-Mechanical Rotors ». Dans : *Physical Review Letters* 121.23 (2018), p. 234101.
- [68] Kang LIN et al. « Echoes in Space and Time ». Dans : *Physical Review X* 6.4 (2016), p. 041056.
- [69] Kang LIN et al. « Rotated echoes of molecular alignment : fractional, high order and imaginary ». Dans : *Optics Express* 25.21 (2017), p. 24917.
- [70] Donna STRICKLAND et Gerard MOUROU. « Compression of Amplified Chirped Optical Pulses ». Dans : *Optics Communications* 55.6 (1985), p. 447-449.
- [71] Donna STRICKLAND. « Nobel Lecture : Generating High-Intensity Ultrashort Optical Pulses ». Dans : *Reviews of Modern Physics* 91.3 (2019), p. 030502.
- [72] Gerard MOUROU. « Nobel Lecture : Extreme Light Physics and Application ». Dans : *Reviews of Modern Physics* 91.3 (2019), p. 030501.
- [73] Kaoru YAMANOUCI, Dimitrios CHARALAMBIDIS et Didier NORMAND, éd. *Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII*. T. 100. Springer Series in Chemical Physics. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [74] Pochi Y YARIV A. *Photonics, Optical Electronics in modern communications*. Oxford University Press, 2007.

- [75] Gerard GIRAUD, Charles M. GORDON, Ian R. DUNKIN et Klaas WYNNE. « The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids : A time-resolved optical Kerr-effect spectroscopic study ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 119.1 (2003), p. 464-477.
- [76] Ran DAMARI, Dina ROSENBERG et Sharly FLEISCHER. « Coherent Radiative Decay of Molecular Rotations : A Comparative Study of Terahertz-Oriented versus Optically Aligned Molecular Ensembles ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017), p. 033002.
- [77] Heinz-Peter BREUER, Elsi-Mari LAINE, Jyrki PIILO et Bassano VACCHINI. « Colloquium : Non-Markovian dynamics in open quantum systems ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 88.2 (2016), p. 021002.
- [78] Inés de VEGA et Daniel ALONSO. « Dynamics of non-Markovian open quantum systems ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 89.1 (2017), p. 015001.
- [79] Li LI, Michael J.W. HALL et Howard M. WISEMAN. « Concepts of quantum non-Markovianity : A hierarchy ». Dans : *Physics Reports* 759 (2018), p. 1-51.
- [80] J. M. HARTMANN et C. BOULET. « Quantum and classical approaches for rotational relaxation and nonresonant laser alignment of linear molecules : A comparison for CO₂ gas in the nonadiabatic regime ». Dans : *J. Chem. Phys.* 136.18 (2012), p. 184302-17.
- [81] Jean-Michel HARTMANN, Christian BOULET et Daniel ROBERT. *Collisional Effects on Molecular Spectra : Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*. 2021.
- [82] P. RAYER. *Pressure Broadening of Spectral Lines*. Cambridge : Cambridge University Press, 2020.
- [83] L. OZANNE, Q. MA, NGUYEN-VAN-THANH, C. BRODBECK, J.P. BOUANICH, J.M. HARTMANN, C. BOULET et R.H. TIPPING. « Line-mixing, finite duration of collision, vibrational shift, and non-linear density effects in the ν_3 and $3\nu_3$ bands of CO₂ perturbed by Ar up to 1000 bar ». Dans : *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 58.2 (1997), p. 261-277.
- [84] Ha TRAN, Gang LI, Volker EBERT et Jean-Michel HARTMANN. « Super- and sub-Lorentzian effects in the Ar-broadened line wings of HCl gas ». Dans : *J. Chem. Phys.* (2017).
- [85] P. M. FELKER, J. S. BASKIN et A.H. ZEWAİL. « Rephasing of Collisionless Molecular Rotational Coherence in Large Molecules ». Dans : *J. Phys. Chem.* 90 (1986), p. 724-728.
- [86] H. STAPELFELDT et T. SEIDEMAN. « Colloquium : aligning molecules with strong laser pulses ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 75.2 (2003), p. 543-57.
- [87] J.-M. HARTMANN, J. MA, T. DELAHAYE, F. BILLARD, E. HERTZ, J. WU, B. LAVOREL, C. BOULET et O. FAUCHER. « Molecular alignment echoes probing collision-induced rotational-speed changes ». Dans : *Physical Review Research* 2.2 (2020), p. 023247.
- [88] Tatiana KORONA, Robert MOSZYNSKI, Franck THIBAUT, Jean-Michel LAUNAY, Béatrice BUSSERY-HONVAULT, Joël BOISSELES et Paul E. S. WORMER. « Spectroscopic, collisional, and thermodynamic properties of the He-CO₂ complex from an ab initio potential : Theoretical predictions and confrontation with the experimental data ». Dans : *J. Chem. Phys.* 115.7 (2001), p. 3074-3084.
- [89] S. BOCK, E. BICH et E. VOGEL. « A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from ab initio calculations ». Dans : *Chem. Phys.* 257.2 (2000), p. 147-156.
- [90] Pavan K. NAICKER, Amadeu K. SUM et Stanley I. SANDLER. « Ab initio pair potential and phase equilibria predictions for hydrogen chloride ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 118.9 (2003), p. 4086-4093.
- [91] Yosra AJILI, Kamel HAMMAMI, Nejm Eddine JAIDANE, Mathieu LANZA, Yulia N. KALUGINA, François LIQUE et Majdi HOCHLAF. « On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering : application to the HCl-He complex ». Dans : *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.25 (2013), p. 10062.
- [92] A. P. KOUZOV et M. CHRYSOS. « Collision-induced absorption by CO₂ in the far infrared : Analysis of leading-order moments and interpretation of the experiment ». Dans : *Phys. Rev. A* 80 (2009), p. 042703.

- [93] George MAROULIS. « A systematic study of basis set, electron correlation, and geometry effects on the electric multipole moments, polarizability, and hyperpolarizability of HCl ». Dans : *J. Chem. Phys.* 108.13 (1998), p. 5432-5448.
- [94] M. BOURNAZEL, J. MA, F. BILLARD, E. HERTZ, J. WU, C. BOULET, J. M. HARTMANN et O. FAUCHER. « Non-Markovian collisional dynamics probed with laser-aligned molecules ». Dans : *Phys. Rev.A* 107.2 (2023), p. 023115.
- [95] M. BOURNAZEL, J. MA, F. BILLARD, E. HERTZ, J. WU, C. BOULET, O. FAUCHER et J.-M. HARTMANN. « Quantum modeling, beyond seculariry, of the collisional dissipation of molecular alignment using the energy-corrected sudden approximation ». Dans : *J. Chem. Phys.* 158.17 (2023).
- [96] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Franck LALOË. *Mécanique quantique - Tome II*.
- [97] V. MAY et O KUHN. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley, 2011.
- [98] Taylor J. *An Introduction to Error Analysis, 2nd edition*. University Science Books, 1997.
- [99] Henrik H. KRISTENSEN, Lorenz KRANABETTER, Constant A. SCHOUDER, Christoph STAPPER, Jacqueline ARLT, Marcel MUDRICH et Henrik STAPELFELDT. « Quantum-State-Sensitive Detection of Alkali Dimers on Helium Nanodroplets by Laser-Induced Coulomb Explosion ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 128.9 (2022), p. 093201.
- [100] Dina ROSENBERG, Ran DAMARI, Shimshon KALLUSH et Sharly FLEISCHER. « Rotational Echoes : Rephasing of Centrifugal Distortion in Laser-Induced Molecular Alignment ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.20 (2017), p. 5128-5135.
- [101] Dina ROSENBERG et Sharly FLEISCHER. « Intrinsic calibration of laser-induced molecular alignment using rotational echoes ». Dans : *Physical Review Research* 2.2 (2020), p. 023351.
- [102] Zhenzhong LIAN, Zhan HU, Hongxia QI, Dehou FEI, Sizuo LUO, Zhou CHEN et Chuan-Cun SHU. « Generation of fractional and multiple imaginary rotational alignment echoes ». Dans : *Physical Review A* 104.5 (2021), p. 053105.
- [103] Junyang MA, L. H. COUDERT, F. BILLARD, M. BOURNAZEL, B. LAVOREL, Jian WU, G. MAROULIS, J. M. HARTMANN et O. FAUCHER. « Echo-assisted impulsive alignment of room-temperature acetone molecules ». Dans : *Phys. Rev. Research* 3.2 (2021), p. 023192.
- [104] Long XU, Iliia TUTUNNIKOV, Lianrong ZHOU, Kang LIN, Junjie QIANG, Peifen LU, Yehiam PRIOR, Ilya Sh AVERBUKH et Jian WU. « Echoes in unidirectionally rotating molecules ». Dans : *Phys. Rev. A* 102.4 (2020), p. 043116.
- [105] Junyang MA, H. ZHANG, B. LAVOREL, F. BILLARD, J. WU, C. BOULET, J. M. HARTMANN et O. FAUCHER. « Ultrafast collisional dissipation of symmetric-top molecules probed by rotational alignment echoes ». Dans : *Phys. Rev. A* 101.4 (2020), p. 043417.
- [106] Andrew M. WEINER. « Ultrafast optical pulse shaping : A tutorial review ». Dans : *Optics Communications* 284.15 (2011), p. 3669-3692.
- [107] Joshua C. VAUGHAN, T. FEURER, Katherine W. STONE et Keith A. NELSON. « Analysis of replica pulses in femtosecond pulse shaping with pixelated devices ». Dans : *Opt. Express* 14.3 (2006), p. 1314-1328.
- [108] E. HERTZ, F. BILLARD, G. KARRAS, P. BÉJOT, B. LAVOREL et O. FAUCHER. « Shaping of ultraviolet femtosecond laser pulses by Fourier domain harmonic generation ». Dans : *Optics Express* 24.24 (2016), p. 27702.
- [109] Antoine MONMAYRANT, Sébastien WEBER et Béatrice CHATEL. « A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization ». Dans : *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* 43.10 (2010), p. 103001.
- [110] Adam S. CHATTERLEY, Lars CHRISTIANSEN, Constant A. SCHOUDER, Anders V. JØRGENSEN, Benjamin SHEPPERSON, Igor N. CHEREPANOV, Giacomo BIGHIN, Robert E. ZILLICH, Mikhail LEMESHKO et Henrik STAPELFELDT. « Rotational Coherence Spectroscopy of Molecules in Helium Nanodroplets : Reconciling the Time and the Frequency Domains ». Dans : *Physical Review Letters* 125.1 (2020), p. 013001.

- [111] Junjie QIANG et al. « Femtosecond Rotational Dynamics of D₂ Molecules in Superfluid Helium Nanodroplets ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 128.24 (2022), p. 243201.
- [112] Peter HAMM et Martin ZANNI. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge : Cambridge University Press, 2011.
- [113] Jian LU, Yaqing ZHANG, Harold Y. HWANG, Benjamin K. OFORI-OKAI, Sharly FLEISCHER et Keith A. NELSON. « Nonlinear two-dimensional terahertz photon echo and rotational spectroscopy in the gas phase ». Dans : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113.42 (2016), p. 11800-11805.
- [114] Yeonju PARK, Sila JIN, Isao NODA et Young Mee JUNG. « Recent progresses in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) ». Dans : *J. Mol. Struct.* 1168 (2018), p. 1-21.
- [115] Manon BOURNAZEL, Antoine ESPAIGNOL, Pierre BÉJOT, Edouard HERTZ, Franck BILLARD et Olivier FAUCHER. « Feedback Optimization Strategy for Rotational Alignment Echo Spectroscopy ». Dans : *Advanced Photonics Research* (2023), p. 2300221.
- [116] Limor S. SPECTOR, Maxim ARTAMONOV, Shungo MIYABE, Todd MARTINEZ, Tamar SEIDEMAN, Markus GUEHR et Philip H. BUCKSBAUM. « Axis-dependence of molecular high harmonic emission in three dimensions ». Dans : *Nature Communications* 5.1 (2014), p. 3190.
- [117] Kevin F. LEE, D. M. VILLENEUVE, P. B. CORKUM, Albert STOLOW et Jonathan G. UNDERWOOD. « Field-Free Three-Dimensional Alignment of Polyatomic Molecules ». Dans : *Physical Review Letters* 97.17 (2006), p. 173001.
- [118] Ran DAMARI, Shimshon KALLUSH et Sharly FLEISCHER. « Rotational Control of Asymmetric Molecules : Dipole- versus Polarizability-Driven Rotational Dynamics ». Dans : *Physical Review Letters* 117.10 (2016), p. 103001.
- [119] Masataka YOSHIDA, Norio TAKEMOTO et Yukiyoishi OHTSUKI. « Three-dimensional alignment of asymmetric-top molecules induced by polarization-shaped optimal laser pulses ». Dans : *Physical Review A* 98.5 (2018), p. 053434.
- [120] A. ROUZÉE, S. GUÉRIN, O. FAUCHER et B. LAVOREL. « Field-free molecular alignment of asymmetric top molecules using elliptically polarized laser pulses ». Dans : *Physical Review A* 77.4 (2008), p. 043412.
- [121] Thomas GROHMANN et Monika LEIBSCHER. « Nuclear spin selective alignment of ethylene and analogues ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 134.20 (2011), p. 204316.
- [122] H. ZHANG, F. BILLARD, X. YU, O. FAUCHER et B. LAVOREL. « Dissipation dynamics of field-free molecular alignment for symmetric-top molecules : Ethane (C₂H₆) ». Dans : *J. Chem. Phys* 148.12 (2018), p. 124303.
- [123] L. H. COUDERT, F. BILLARD, E. HERTZ, O. FAUCHER et B. LAVOREL. « Torsional control of the methyl group in methanol ». Dans : *Physical Review A* 100.4 (2019), p. 043425.
- [124] L. H. COUDERT. « Optimal control of the orientation and alignment of an asymmetric-top molecule with terahertz and laser pulses ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 148.9 (2018), p. 094306.
- [125] Lukáš F. PAŠTEKA, Miroslav MELICHERČÍK, Pavel NEOGRÁDY et Miroslav URBAN. « CASPT2 and CCSD(T) calculations of dipole moments and polarizabilities of acetone in excited states ». Dans : *Molecular Physics* 110.18 (2012), p. 2219-2237.
- [126] « Microwave spectroscopy of nonlinear free radicals - I. General theory and application to the Zeeman effect in HCO ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 333.1594 (1973), p. 265-288.
- [127] Peter M. FELKER. « Rotational coherence spectroscopy : studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 96.20 (1992), p. 7844-7857.
- [128] Jörn MANZ et Ludger WÖSTE, éd. *Femtosecond Chemistry*. Wiley, 1994.

- [129] Sang Kyu KIM, Soren PEDERSEN et Ahmed H. ZEWAİL. « Direct femtosecond observation of the transient intermediate in the α -cleavage reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ to $2\text{CH}_3+\text{CO}$: Resolving the issue of concertedness ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 103.1 (1995), p. 477-480.
- [130] J. C. OWRUTSKY et A. P. BARONAVSKI. « Ultrafast photodissociation dynamics of the S_1 and S_2 states of acetone ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.23 (1999), p. 11206-11213.
- [131] Nerijus RUSTEIKA, Klaus B. MØLLER et Theis I. SØLLING. « New insights on the photodynamics of acetone excited with 253-288 nm femtosecond pulses ». Dans : *Chemical Physics Letters* 461.4 (2008), p. 193-197.
- [132] Yehuda HAAS. « Photochemical α -cleavage of ketones : revisiting acetone ». Dans : *Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004).
- [133] Baoning WANG, Lixin HE, Yanqing HE, Yinfu ZHANG, Renzhi SHAO, Pengfei LAN et Peixiang LU. « All-optical measurement of high-order fractional molecular echoes by high-order harmonic generation ». Dans : *Opt. Express* 27.21 (2019), p. 30172-30181.
- [134] S. GERSTENKORN, P. LUC et J. SINZELLE. « Study of the iodine absorption spectrum by means of Fourier spectroscopy in the region 12 600-14 000 cm^{-1} ». Dans : *Journal de Physique* 41.12 (1980), p. 1419-1430.

Annexes

Annexe A

Détails du calcul de la mesure de dichroïsme

On s'intéresse dans cette partie à la dépendance du signal mesuré sur les deux photodiodes en présence de dichroïsme, qui consiste à avoir une transmission différente selon les composantes du champ électrique, nommées ici t_1 et t_2 . Comme pour le calcul de la biréfringence, on considère que l'échantillon de gaz moléculaire agit comme une lame de phase orientée selon la direction de polarisation de l'impulsion pompe et la matrice de Jones de cet échantillon est obtenu par la même transformation :

$$W = R(-\psi)W_0R(\psi) \quad (1)$$

où de nouveau $R(\psi)$ représente la matrice de rotation, ψ l'angle formé entre l'axe optique du milieu excité par la pompe et l'axe z de polarisation de la sonde et W_0 la matrice de Jones d'une lame à retard mais cette fois en présence de dichroïsme. Nous avons alors :

$$W = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi \\ -\sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$W = \begin{pmatrix} t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \cos^2 \psi + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \sin^2 \psi & \cos \psi \sin \psi (t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}}) \\ \cos \psi \sin \psi (t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}}) & t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \sin^2 \psi + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \cos^2 \psi \end{pmatrix}. \quad (3)$$

L'angle ψ pour lequel le signal enregistré est maximum est toujours égal à $\psi = \frac{\pi}{4}$ [75] :

$$W = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} & t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \\ t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} & t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Pour la mesure du dichroïsme, on place en sortie de la cellule de gaz non plus une lame quart d'onde mais une lame demi-onde $\lambda/2$, qui fait tourner la polarisation du champ de 45° , donc orientée à $\psi = \frac{\pi}{8}$ par rapport au champ incident. La matrice de Jones de cette lame s'écrit alors :

$$W_{\lambda/2} = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi \\ -\sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$W_{\lambda/2} = -i \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\pi}{8} - \sin^2 \frac{\pi}{8} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \sin^2 \frac{\pi}{8} - \cos^2 \frac{\pi}{8} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Sachant que $\cos \frac{\pi}{8} = \frac{1}{2}\sqrt{2 + \sqrt{2}}$ et $\sin \frac{\pi}{8} = \frac{1}{2}\sqrt{2 - \sqrt{2}}$, la matrice de Jones de la lame demi-onde peut alors se simplifier :

$$W_{\lambda/2} = -i \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(2 + \sqrt{2}) - \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2}) & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2}) - \frac{1}{4}(2 + \sqrt{2}) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

soit :

$$W_{\lambda/2} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

En sortie du système nous obtenons finalement :

$$E_{out} = W_{\lambda/2} W \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

avec $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ la polarisation toujours verticale selon z de la sonde. Nous avons alors :

$$E_{out} = \frac{-i}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} & t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \\ t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} - t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} & t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} + t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

soit :

$$E_{out} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} t_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \\ -t_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Ces deux composantes verticale et horizontale sont ensuite séparées par le polariseur de Wollaston et s'en suit une détection synchrone pour obtenir le signal de dichroïsme mesuré, $S(\Gamma) = I_v - I_h$ tel que :

$$S = \left(\frac{it_2 e^{i\frac{\Gamma}{2}}}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{-it_2 e^{-i\frac{\Gamma}{2}}}{\sqrt{2}} \right) - \left[\left(\frac{-it_1 e^{-i\frac{\Gamma}{2}}}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{it_1 e^{i\frac{\Gamma}{2}}}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (12)$$

et donc :

$$S = \frac{t_2^2}{2} - \frac{t_1^2}{2} = \frac{1}{2} (t_2^2 - t_1^2). \quad (13)$$

Ainsi, on montre qu'en cas de présence de dichroïsme sur l'échantillon de gaz moléculaire, le signal mesuré ne dépend plus de la biréfringence mais uniquement du dichroïsme [36].

Annexe B

Complément technique et mécanique

Cette annexe présente un complément du [chapitre 2](#) sur la production et détection de l'alignement.

B.1 Détails sur la détection

Le signal de biréfringence mesuré par la détection balancée sur les photodiodes est ensuite dirigé sur l'amplificateur lock-in qui effectue une détection synchrone permettant d'améliorer le rapport signal à bruit. En sortie de l'amplificateur lock-in, le signal est conduit sur le logiciel d'acquisition sur l'ordinateur relié. L'amplitude de ce signal mesuré, notée S , est liée au signal de sortie du lock-in affiché sur l'écran de l'amplificateur et illustré sur la [figure A.1](#) par la formule :

$$S = \left(\frac{\text{Signal mesuré}}{\text{Sensibilité}} \right) * 10, \quad (\text{A.1})$$

où « Signal mesuré » correspond au signal de sortie affiché par le lock-in et « Sensibilité » correspond à la sensibilité choisie pour les mesures comme illustré sur la [figure A.1](#).

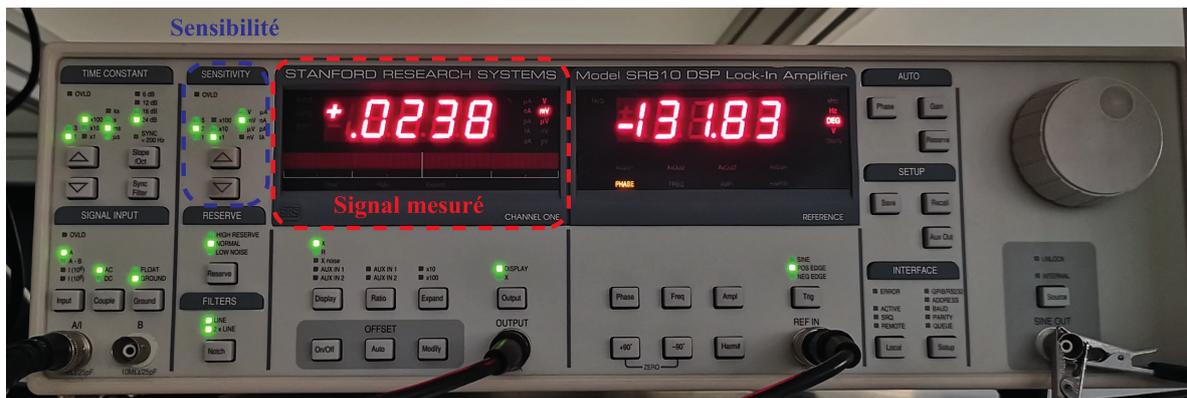


FIGURE A.1 – Image présentant l'amplificateur lock-in utilisé. Le signal mesuré correspond au signal de sortie transmis au logiciel d'acquisition via l'équation A.1 présentée ci-dessus. La sensibilité permet de définir la précision de l'enregistrement et est choisie en fonction du niveau de signal d'alignement disponible.

B.2 Plans mécaniques des cellules

Cette section présente les plans détaillés des différentes cellules présentées dans le [chapitre 2](#).

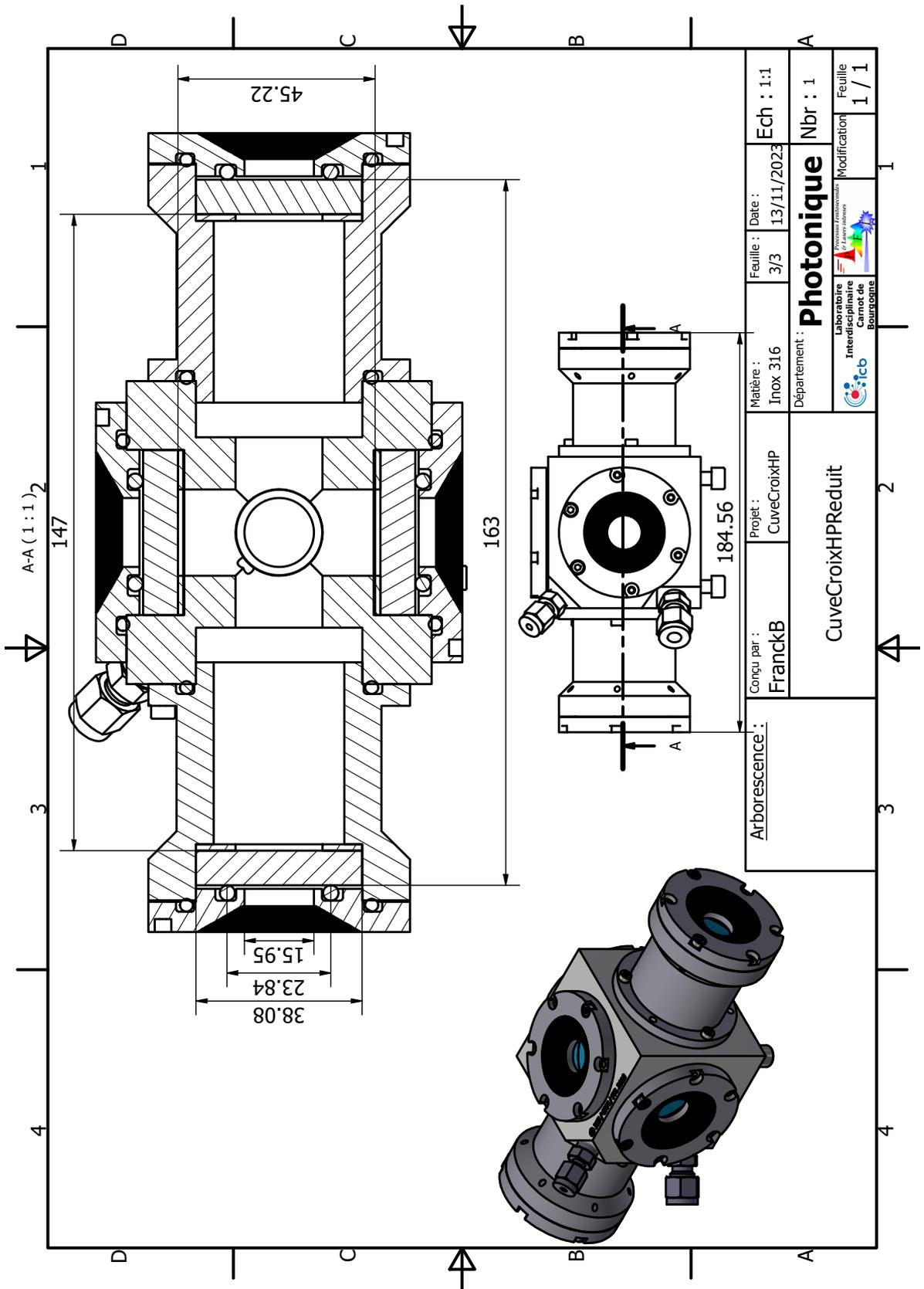


FIGURE B.1 – Plan mécanique de la cellule utilisée pour les expériences à pressions élevées. Les mesures associées sont en mm.

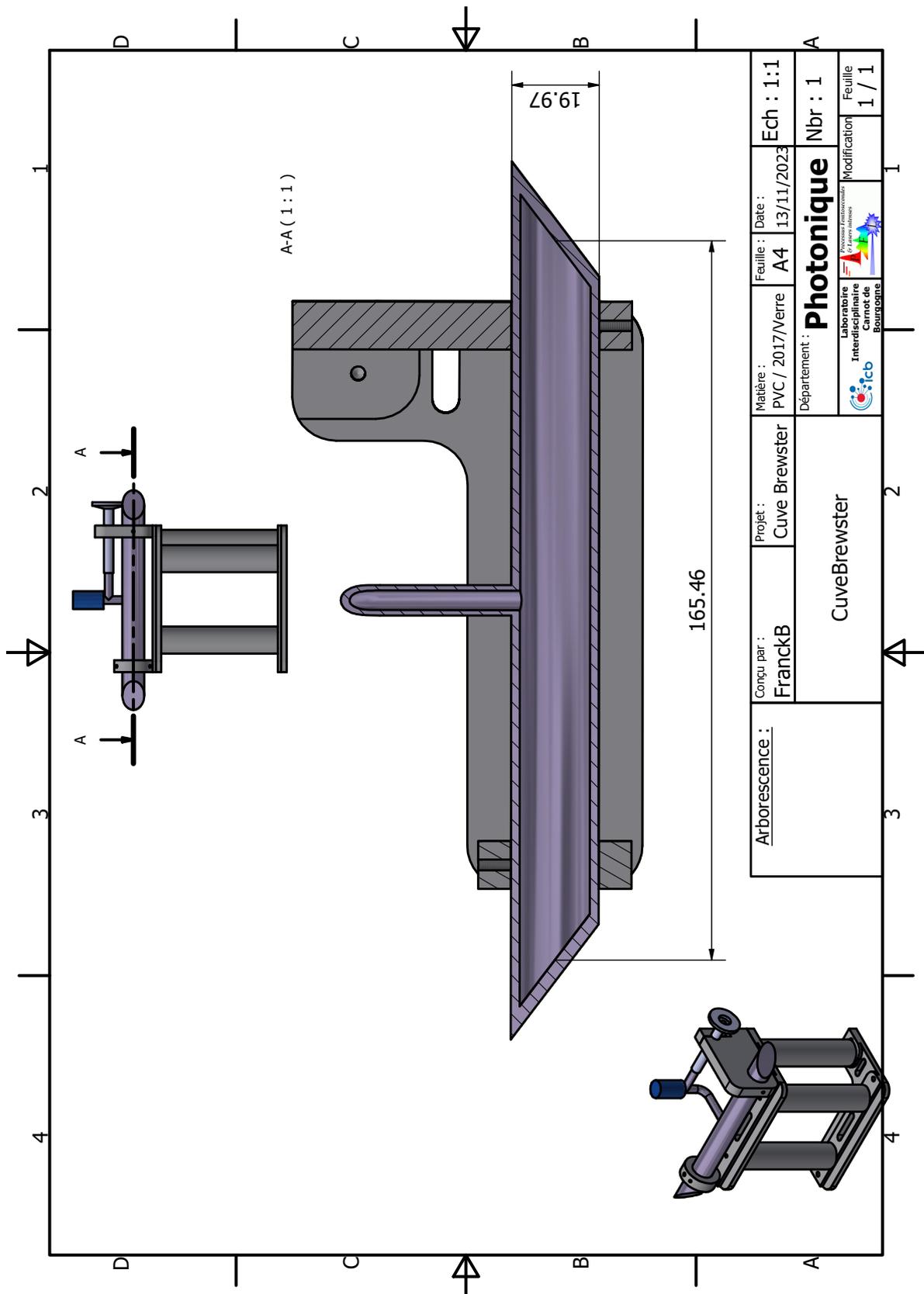


FIGURE B.2 – Plan mécanique de la cellule utilisée pour les expériences à basses pressions. Les mesures associées sont en mm.

Dynamique collisionnelle sondée par alignement moléculaire post-impulsionnel

Mots clés : Optique non-linéaire ; Alignement moléculaire ; Écho rotationnel ; Dynamique collisionnelle

Résumé :

Au cours de ces trente dernières années, le développement des sources laser ultra courtes a permis d'accélérer la recherche sur le contrôle des mouvements de rotation des molécules par alignement moléculaire. En régime post-impulsionnel, lorsque la durée de l'impulsion laser est plus courte que la période rotationnelle de la molécule, une récurrence périodique de transitoires d'alignement se manifeste suite à l'excitation laser. Ces molécules, en interaction avec leur environnement, subissent des collisions internes qui atténuent l'amplitude de ces transitoires au cours du temps. L'étude de la disparition de cet alignement moléculaire en fonction du temps ou de la pression permet d'extraire des informations sur la relaxation des cohérences et des populations rotationnelles.

Dans cette thèse nous nous intéressons à la dynamique collisionnelle de différents systèmes sondés via l'alignement moléculaire ou les échos rotationnels. Nous observons dans un premier temps des effets non séculaires et non markoviens dans le domaine temporel aux temps courts. Les échos rotationnels sont ensuite utilisés pour améliorer l'alignement de la molécule d'acétone très asymétrique et donc difficile à aligner. Enfin, pour s'affranchir de la dépendance de l'amplitude des échos par rapport au délai entre les deux impulsions laser et l'éclairement de la deuxième impulsion, nous mettons en place une nouvelle technique associant un modulateur spatial de lumière à un algorithme d'évolution pour créer une bi-impulsion dont les paramètres optimaux sont automatiquement ajustés afin de garder une amplitude d'écho constante.

Collisional dynamics probed by post-pulse molecular alignment

Keywords: Nonlinear optics ; Molecular alignment ; Rotational echoes ; Collisional dynamics

Abstract:

Over the past thirty years, the development of ultra-short laser sources has accelerated the research on the control of molecular rotational motions by molecular alignment. For field free molecular alignment, when the pulse duration of the laser is shorter than the rotational period of the molecule, a periodic recurrence of revivals follows the excitation by the laser pulse. These molecules, interacting with their environment, undergo internal collisions that attenuate the amplitude of these revivals over time. Studying the disappearance of this molecular alignment over time or pressure provides insights into the relaxation of coherences and rotational populations.

In this thesis, we investigate the collisional dynamics of various systems, probed through molecular alignment or rotational echoes. First we observe nonsecular and non-Markovian effects in the temporal domain at short timescales. Rotational echoes are then used to improve the alignment of acetone which is highly asymmetric and hence challenging to align. In addition, to overcome the dependence of echo amplitude on the delay between the two laser pulses and the intensity of the second pulse, we introduce a new technique involving a spatial light modulator and a learning algorithm to create a bi-pulse. The optimal parameters of the bi-pulse are automatically adjusted to maintain the echo amplitude constant.