



HAL
open science

Vers le contrôle de l'alignement et de l'orientation : théorie et expérience

Ronald Tehini

► **To cite this version:**

Ronald Tehini. Vers le contrôle de l'alignement et de l'orientation : théorie et expérience. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2010. Français. NNT : 2010DIJOS054 . tel-00639366v2

HAL Id: tel-00639366

<https://theses.hal.science/tel-00639366v2>

Submitted on 7 Dec 2011

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.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

DOCTORAT DE PHYSIQUE

Par

Ronald TEHINI

Vers le contrôle de l'alignement et
de l'orientation :
Théorie et expérience

soutenue le 13 décembre 2010 devant la

Commission d'examen :

M. Pascal HONVAULT	<i>Rapporteur</i>
M. David LAUVERGNAT	<i>Rapporteur</i>
M. Xavier MICHAUT	<i>Examineur</i>
M. Georges JOLICARD	<i>Examineur</i>
M. Olivier FAUCHER	<i>Directeur de thèse</i>
M. Dominique SUGNY	<i>Directeur de thèse</i>

Abstract

This thesis is about the control and characterisation of the alignment and orientation of molecules by ultra short laser pulses on a theoretical and experimental approach. Alignment corresponds to a symmetric angular distribution of the molecular axis peaked along the laser field axis, whereas orientation provides an asymmetric distribution favouring one spatial direction. Orientation by sudden two-colour (2+1) pulses is studied extensively for the non resonant case and conditions required for achieving significant orientation are explored. A second two-colour scheme, where the second harmonic is in quasi resonance with a vibrational level of the molecule, is also presented and discussed. The last technique has the advantage to offer the detuning of the laser frequency as an additional free parameter, which can be adjusted to enhance molecular orientation. A new experimental polarization imaging 2D technique for the detection alignment is also developed. Experimental results on single shot detection of molecular alignment achieved over an unprecedented temporal span are presented.

Keywords : molecular alignment, molecular orientation, angular momentum, two-colour field, polarizability, hyperpolarizability, coherent control, rotational wave packet, phase control, birefringence, single-shot detection, ultra short laser, rovibrational excitation, NO molecule, CO₂ molecule, N₂ molecule

Résumé

Cette thèse traite du contrôle et de la caractérisation de l'alignement et de l'orientation du point de vue théorique et expérimental. L'alignement d'une molécule linéaire consiste à obtenir une probabilité élevée de localisation de l'axe internucléaire symétrique autour de l'axe de polarisation du champ tandis que l'orientation privilégie un sens particulier le long du champ. L'orientation à l'aide d'impulsions bi couleur (2+1) non résonnantes est étudiée en détail et les conditions permettant d'obtenir une orientation efficace sont examinées. Un schéma bi couleur où la deuxième harmonique est en quasi-résonance avec un niveau vibrationnel de la molécule est également étudié. Cette technique présente l'avantage d'offrir un paramètre supplémentaire à savoir l'écart à la résonance qui peut être ajusté de manière à optimiser l'orientation moléculaire. Finalement une nouvelle technique expérimentale de détection de l'alignement moléculaire est présentée. Celle-ci permet une détection monocoup de l'alignement moléculaire sur une étendue temporelle jusqu'alors inégalée.

Mots clés : Alignement moléculaire, orientation moléculaire, champ bi couleur, moment angulaire, polarisabilité, hyperpolarisabilité, control cohérent, paquet d'ondes rotationnelles, biréfringence, impulsions laser ultracourtes, excitation rovibrationnelle, interférences, molécule NO, molécule CO₂, molécule N₂.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mes parents pour leur soutien indéfectible tout au long de ma thèse ainsi que de ma courte existence. Je remercie aussi et surtout ma compagne Maja qui m'a toujours soutenu dans les moments les plus difficiles et avec laquelle j'ai passé et je passe les meilleurs moments de ma vie. Je remercie Bien sur mes deux directeurs de thèse Olivier Faucher et Dominique Sugny qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail de thèse. Pour toute la connaissance scientifique et humaine que tu m'a communiqué et la patience dont tu as su faire preuve je te remercie Dominique du fond du coeur. Merci aussi à toi olivier pour tes conseils et la bienveillance que tu as eu à mon égard ainsi que les diverses formations que tu m'a fait suivre. Je garderais de la crete des instants inoubliables. Merci aussi à Bruno Lavorel l'expérimentateur habile et le grand guitariste qui m'a enseigné beaucoup d'astuces expérimentales toujours avec le sourire. Merci aussi à Edouard Hertz qui m'a initialement formé au laboratoire. Son coup d'oeuil expérimental ainsi que les nombreuses discussions que nous avons eu dans son bureau me furent très utiles. J'aimerais aussi remercier Pascal Tchofo-dinda pour m'avoir donné la chance d'encadrer des élèves et pour son extrême gentillesse . Merci aussi à toute l'équipe d'ingénieurs et de techniciens sans lesquels rien ne serait possible je pense notamment à Robert saint-Loup, à Bernard Sinardet à Sebastien Gury ect.. Merci aussi à tous les membres de l'administration en particulier Sandrine Jonon, Claire Pirou et Sandra Klein qui j'ai maintes fois sollicité pour diverses formalités. Finalement à tous les doctorants de l'équipe ICB en particulier Souad Chouli et Thomas Barviault pour les bons moments passés dans ce fameux bureau D222.

Liste des publications durant cette thèse

- R. Tehini and D. Sugny, **Field-free molecular orientation by non-resonant and quiresonant two-color laser pulses**, Phys. Rev. A, **77** :023407,(2008)
- M. Lapert, R. Tehini, G. Turinici, and D. Sugny, **Monotonically convergent optimal control theory of quantum systems under a nonlinear interaction with the control field**, Phys. Rev. A, **78** :023408,(2008)
- V. Loriot, R. Tehini, E. Hertz , B. Lavorel , O. Faucher **Snapshot imaging of postpulse transient molecular alignment revivals**, Phys. Rev. A, **78** :013412,(2008)
- M. Lapert, R. Tehini, G. Turinici, and D. Sugny. **Monotonically convergent optimal control theory of quantum systems with spectral constraints on the control field**, Phys. Rev. A, **79** :063411,(2009)

Table des matières

1	Introduction	11
2	Alignement et orientation de molécules linéaires	17
2.1	Hamiltonien et approximation dipolaire	17
2.1.1	Hamiltonien libre et états moléculaires	17
2.1.2	Hamiltonien d'interaction et moment dipolaire	19
2.1.3	Caractérisation de l'alignement et de l'orientation	23
2.2	Alignement	25
2.2.1	Alignement adiabatique	25
2.2.2	Alignement soudain	29
2.2.2.1	Evolution temporelle du paquet d'onde	29
2.2.2.2	Influence des divers paramètres : Amplitude, durée, température	33
2.3	Orientation	35
2.3.1	Motivation et état de l'art	35
2.3.2	Excitation non résonante à 2 couleurs ($\omega-2\omega$)	39
2.3.2.1	Hamiltonien et rapport optimal des champs fondamental et harmonique	39
2.3.2.2	Evolution temporelle de $\cos[\theta(t)]$ et résultats pour quelques molécules	40
2.3.3	Paramètres effectifs et approximation soudaine	44
2.4	Cas particulier d'une molécule avec deux niveaux électro- niques dégénérés : NO	50
2.4.1	Structure énergétique de la molécule de NO	51
2.4.2	Eléments de matrice des opérateurs $\cos\theta$ et $\cos^2\theta$	55
2.4.3	Alignement et orientation soudaine de la molécule de NO	57

TABLE DES MATIÈRES

2.4.3.1	Alignement à température nulle	59
2.4.3.2	Orientation à $T = 0$ K	61
2.4.3.3	Limite de validité du cas (a) de Hund	64
2.4.3.4	Alignement à haute température	65
3	Alignement et orientation en présence d'une excitation ro-	
	vibrationnelle	77
3.1	Hamiltonien rovibrationnel	77
3.2	Excitation bi-couleur $\omega - 2\omega$ quasi-résonante	80
	Hamiltonien RWA :	81
3.3	Résultats des simulations numériques	82
3.4	Du cas non résonant au cas résonant : Un modèle effectif	86
4	Techniques expérimentales de mesure de l'alignement et de	
	l'orientation	95
4.1	Technique de polarisation résolue en temps ou 1D	97
4.1.1	Principe de la technique	97
4.1.2	Interprétation des résultats	99
4.2	Technique d'imagerie de polarisation bi-dimensionnelle mo-	
	nocoup (FTOP)	101
4.2.1	Principe de la technique ou conversion temps espace	102
4.2.2	Modèle de reconstruction du profil spatial des traces	
	d'alignement	104
	Remarque :	107
4.2.3	Etude individuelle des transitoires de CO_2	107
	Conditions de l'expérience	107
	Analyse des résultats	108
4.2.4	Observation de la dynamique d'alignement sur une	
	large plage temporelle	112
4.3	Conclusion et perspectives futures	113
5	Mise en place d'une expérience d'orientation à température	
	ambiante	117
5.1	Relation entre la génération de deuxième harmonique et l'orien-	
	tation	117
5.2	Schéma de l'expérience	118
5.3	Résultats préliminaires et Traces d'alignement dans CO	120

TABLE DES MATIÈRES

5.3.1	Interférométrie et procédure d'alignement	120
5.3.2	Traces d'alignement dans CO	121
6	Conclusion	125
	Bibliographie	142

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1

Introduction

Le contrôle de la dynamique de molécules ou de systèmes moléculaires est devenu un problème de recherche fondamentale fascinant. En particulier le contrôle de l'alignement et de l'orientation moléculaire a suscité un intérêt grandissant ces vingt dernières années. L'alignement moléculaire consiste à confiner les axes d'inertie de la molécule autour d'une (alignement 1D) ou plusieurs directions privilégiées (alignement 2D et 3D). L'orientation consiste en plus à définir un sens particulier, c'est à dire par exemple pour une molécule linéaire polaire A-B à faire la distinction entre la configuration A-B et B-A (où l'atome A est disposé en haut et l'atome B en bas et vice-versa). L'intérêt d'un contrôle de l'alignement et de l'orientation est motivé par le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques dépendent de la disposition des molécules dans l'espace. En particulier le rendement d'une réaction chimique peut être accru ou diminué suivant la disposition spatiale des différents réactants dans le milieu [1]. De plus, de nombreux phénomènes caractéristiques de champs intenses telles que l'ionisation [2, 3, 4], la dissociation [5] ou la génération de hautes harmoniques [6, 7, 8, 9, 10] dépendent aussi fortement de l'alignement moléculaire. En utilisant un échantillon de molécules alignées, on a pu obtenir une modification du taux d'ionisation en fonction de l'angle entre l'axe moléculaire et la direction de polarisation du laser [2, 3]. L'alignement et l'orientation moléculaire peuvent alors être utilisés pour établir un contrôle de ces processus. Outre la manipulation du taux d'ionisation simple et double [2, 3], un contrôle de la génération de hautes harmoniques [10], de l'émission attoseconde [11] ($1 \text{ ats} = 10^{-18} \text{ s}$) ainsi que du rapport de branchement entre différents continua de dissociation [5] ont ainsi été reportés. L'alignement moléculaire peut être utilisé aussi dans un

but d'auto-modulation de phase et de compression d'impulsion [12, 13, 14]. Parmi les applications prometteuses de l'alignement et de l'orientation, on peut encore citer la tomographie d'orbitales moléculaires [15] ainsi que la conception de portes logiques élémentaires pouvant servir à la conception d'ordinateurs quantiques [16].

La première expérience d'orientation remonte à 1965 [17]. En utilisant un hexapole de symétrie axiale, Kramer et Bernstein ont démontré la possibilité de préparer les molécules dans un état rotationnel donné. Cette méthode étant restreinte aux molécules de type symétrique, la méthode dite " brute force" consistant à appliquer un champ statique relativement intense (de quelques dizaines à quelques centaines de KV/cm) sur un jet moléculaire à basse température a alors été introduite par Friedrich et Herschbach [18] ainsi que par Loesh et Remschied [1]. Cette stratégie qui repose sur la présence d'un moment permanent, permet de piéger les molécules dans des états alignés dit pendulaires (ou habillés par le champ) où seules de petites oscillations autour de la position d'équilibre sont autorisées. Malgré la présence des travaux théoriques antérieurs de Zon [19] (1975), la possibilité de produire un alignement à partir des impulsions optiques intenses et cohérentes (lasers) non résonantes a été envisagée sérieusement à partir des années 90 grâce notamment aux travaux expérimentaux de Normand, Lompre et Cornaggia [20]. L'alignement dynamique de la molécule de monoxyde de carbone a été alors exploré via la technique d'ionisation multi-électronique dissociative (MEDI) en utilisant deux pulses (YAG) identiques de polarisation croisée et d'une durée de 30 ps chacun. Les travaux de Friedrich et de Herschbach [21] ainsi que de T. Seideman [22] ont alors permis d'apporter un cadre théorique cohérent à ce phénomène qui repose sur la présence d'un moment induit par le champ appelé aussi anisotropie de polarisabilité. Cette méthode ne conduit cependant qu'à l'alignement moléculaire, la parité de la fonction d'onde initiale étant conservée. Friedrich et Herschbach [23] ont alors proposé quelques années plus tard d'utiliser conjointement à l'impulsion laser un champ statique permettant d'obtenir une orientation de la molécule beaucoup plus efficace. Tous les schémas mentionnés jusqu'alors reposent sur l'utilisation d'un laser de durée longue par rapport à la durée de l'impulsion. L'alignement et l'orientation de la molécule sont obtenues pendant l'impulsion. Un tel comportement est dit adiabatique puisqu'il respecte la condition du théorème adiabatique. Le théorème adiabatique stipule

que si le système est initialement dans un état propre du hamiltonien de départ, il sera au final dans l'état propre n correspondant z du hamiltonien d'arrivée. Avec les progrès continus de la technologie en matière de laser, des impulsions de plus en plus intenses et de plus en plus courtes sont devenues disponibles. L'avènement de la technologie des lasers dits femtosecondes ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$) a alors rendu possible le contrôle et l'observation de la dynamique moléculaire en temps réel [24]. Ce nouveau domaine naissant de la chimie nommé *femtochimie* a valu à Ahmed Zewail le prix nobel de chimie en 1999. L'alignement dans des conditions non adiabatiques où la durée de l'impulsion est courte vis-à-vis de la période rotationnelle commença alors à être étudié. T. Seideman [22] et indépendamment Friedrich [25] ont montré qu'une impulsion suffisamment courte par rapport à la période de rotation de la molécule conduisait à la création d'une superposition d'états rotationnels qui, en se rephasant à des instants spécifiques (multiples fractionnaires de la période rotationnelle) après l'impulsion produisait un alignement (ou une délocalisation) transitoire. Ce comportement non adiabatique est particulièrement intéressant car il permet un alignement des molécules à des instants où le champ laser est absent. C'est la raison pour laquelle ce type d'alignement est généralement appelé *Field-free* ou libre de champ. Ce phénomène de cohérences rotationnelles fut d'abord observé par des méthodes de spectroscopie de polarisation rotationnelle [24, 26] et la confirmation finale fut apportée en 2001 par le groupe de Vrakking [27] où la distribution angulaire de la molécule d'I₂ excitée par un champ laser pico-seconde fut mesurée par la technique de photo-fragmentation. Depuis cette date, le domaine de l'alignement en régime non adiabatique n'a cessé d'évoluer. De nouvelles techniques de détection et de contrôle de l'alignement furent développées. Afin d'améliorer le degré d'alignement l'utilisation d'un bi-pulse [28, 29], d'un train d'impulsions ou encore une mise en forme spectrale de l'impulsion couplée à un algorithme génétique [30, 31, 32] furent envisagés.

De même, le contrôle des trois degrés de libertés (alignement tri-dimensionnel) en régime soudain d'une molécule toupie symétrique [33, 34] à l'aide d'une polarisation elliptique fut réalisé avec succès. A l'époque où je débute ma thèse (en 2006) le domaine de l'alignement non adiabatique ne présentait donc quasiment plus de secret. Paradoxalement, l'orientation en régime non adiabatique n'était pas encore réalisée. L'orientation non adiabatique est en effet plus difficile à réaliser que l'alignement puisqu'elle nécessite

un champ électrique asymétrique et ne peut pas être réalisée par une impulsion optique seule. De plus des températures extrêmement basses (proche du zéro absolu) sont requises, l'orientation étant généralement très peu robuste avec la température. La première démonstration de l'orientation non adiabatique fut réalisée par le groupe de Sakai pour la molécule d'OCS à la température de 5 K [35]. Une deuxième expérience fut réalisée par le groupe de Vrakking avec la molécule de NO à la température absolue de 0 K [36]. Dans les deux cas la combinaison d'un champ électrique statique avec une impulsion soudaine non résonante fut utilisée. Cette méthode conduit bien à une orientation non adiabatique mais l'orientation n'est cependant pas libre puisqu'un champ électrique est branché en permanence. Afin de réaliser une orientation soudaine libre de champ, deux méthodes sont possibles. La première consiste à employer des impulsions Terahertz, dites HCP ("Half cycle pulses"), qui sont un demi-cycle optique. De nombreux ouvrages théoriques se sont intéressés à l'orientation non adiabatique à l'aide de telles impulsions mais une démonstration expérimentale est encore inexistante. L'amplitude crête des impulsions HCP actuellement disponibles est de quelques centaines de KV/cm, ce qui est insuffisant pour qu'une orientation significative soit obtenue. La deuxième méthode consiste à employer une impulsion bi-couleur $\omega - 2\omega$. L'orientation à l'aide de telles impulsions fut proposée par Vrakking [37] et indépendamment par C.M Dion [38]. Il s'agissait dans les deux cas d'un schéma résonant où la fréquence de l'onde harmonique est proche de la résonance avec une transition électronique (Vrakking) ou vibrationnelle (Dion). L'extension de cette méthode au cas non résonant fut proposée par Sakai dans la limite adiabatique [35]. Dans ce contexte, nous avons étudié la possibilité de réaliser une orientation soudaine avec de telles impulsions. Nous pensions au début réaliser cette expérience en jet moléculaire mais la construction du jet moléculaire ayant pris du retard, il a fallu chercher une autre alternative pour orienter les molécules à haute température. Cette méthode qui est encore en cours de réalisation sera présentée lors du chapitre 5. Le présent rapport résume mes principaux résultats théoriques et expérimentaux concernant le contrôle et la mesure de l'alignement et de l'orientation. Le chapitre 2 commence par une présentation du modèle théorique utilisé pour la description de l'alignement et de l'orientation. Les principaux résultats théoriques concernant la stratégie $\omega - 2\omega$ non résonante pour des molécules linéaires dans un état $^1\Sigma$ ainsi que dans un état Π comme dans la

molécule NO y seront présentés. Le chapitre 3 traite de la stratégie $\omega - 2\omega$ quasi-résonante avec une transition vibrationnelle incluant l'effet d'hyperpolarisabilité. Une étude détaillée de l'orientation en fonction des divers paramètres : écart à la résonance, température, éclairage, sera présentée. Un modèle effectif permettant d'expliquer certaines propriétés loin de la résonance sera dérivé. Le chapitre 4 détaille les techniques expérimentales que j'ai utilisées durant ma thèse. Un intérêt spécial sera porté à la technique de polarisation monocoup ou d'imagerie bi-dimensionnelle de mesure de l'alignement. Finalement lors du chapitre 5 j'exposerai les résultats préliminaires d'une expérience double pulse que j'ai mise en place afin de mesurer l'orientation à température ambiante.

Chapitre 2

Alignement et orientation de molécules linéaires

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, l'alignement d'une molécule linéaire correspond à une probabilité élevée de trouver la molécule localisée autour d'une direction particulière correspondant en général à la direction du champ électrique. Aucun sens n'est privilégié en ce qui concerne l'alignement, la molécule possède la même probabilité d'être orientée vers le haut ou vers le bas. Une configuration où ces deux distributions ne sont pas équiprobables correspond à une orientation de la molécule. Il en découle qu'un état orienté est obligatoirement un état aligné alors qu'un état parfaitement aligné n'est pas forcément orienté.

Dans ce chapitre nous allons introduire le modèle théorique de base décrivant l'interaction d'une onde électromagnétique non résonante avec une molécule linéaire. C'est ce modèle qui sera utilisé pour le calcul quantique de l'alignement et de l'orientation. Sauf indication contraire, les unités atomiques ($e = c = \hbar = 1$) seront utilisées tout au long de cet ouvrage.

2.1 Hamiltonien et approximation dipolaire

2.1.1 Hamiltonien libre et états moléculaires

Nous allons considérer dans un premier temps une molécule linéaire dans son état vibronique de base, la prise en compte de la structure vibrationnelle sera considérée ultérieurement lors du chapitre suivant. De plus le niveau électronique de base sera considéré comme étant le niveau $^1\Sigma$. Dans ce cas,

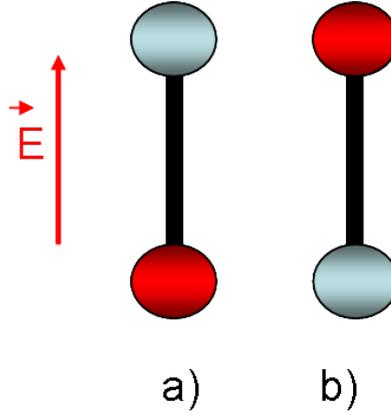


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d’une molécule linéaire alignée suivant la direction du champ électrique. Le cas où les configurations a) et b) sont équiprobables correspond à un alignement de la molécule. Au contraire le cas où une des deux configurations est privilégiée correspond à une orientation de la molécule.

qui correspond à la majorité des molécules linéaires, le niveau électronique de base est non dégénéré. Le cas d’une molécule dans un état électronique avec deux niveaux électroniques dégénérés sera traité ultérieurement dans la partie 4 du présent chapitre. L’Hamiltonien rotationnel d’une molécule linéaire est donné par [39] :

$$H_R = B(R)\mathbf{R}^2 + D(R)\mathbf{R}^4, \quad (2.1)$$

avec R la distance internucléaire et \mathbf{R} le moment cinétique de rotation. B est la constante rotationnelle qui dépend du moment d’inertie I et de la masse réduite m de la molécule en question : $B = \frac{1}{2mR}$. $D(R)$ est la constante de distorsion centrifuge. Dans le cas d’une molécule dans le niveau $^1\Sigma$, le moment angulaire électronique total \mathbf{L} est nul ainsi que le moment angulaire de spin \mathbf{S} . Le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$ se réduit donc à sa composante rotationnelle. Dans un niveau vibrationnel v donné, l’Hamiltonien rotationnel peut alors s’écrire :

$$H_v = \langle v|H_R|v\rangle = B_v\mathbf{J}^2 + D_v\mathbf{J}^4, \quad (2.2)$$

B_v , D_v étant respectivement les constante rotationnelles et de distorsion centrifuge correspondant à un état vibrationnel v donné. \mathbf{J} est l’opérateur

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

cinétique correspondant au moment angulaire total de la molécule. Les fonctions propres de cet Hamiltonien sont les harmoniques sphériques $Y_{JM}(\theta, \phi)$. J est un entier compris entre zéro et l'infini et M le nombre quantique associé à la projection du moment angulaire sur l'axe de quantification qui est généralement pris suivant l'axe z dans le repère du laboratoire. θ, ϕ sont les angles d'Euler (voir figure 2.2). Par la suite nous utiliserons la notation bra-ket de Dirac et nous représenterons les harmoniques sphériques sous la forme $|JM\rangle$.

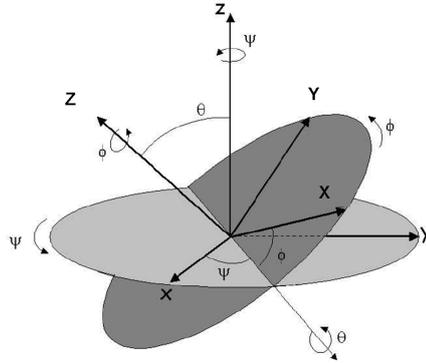


FIGURE 2.2 – Angles d'euler entre 2 repères l'un fixe x, y, z et l'autre tournant X, Y, Z .

L'Hamiltonien libre est diagonal dans la base $|JM\rangle$ avec pour valeurs propres : $E_J = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2$. Rappelons que les harmoniques sphériques sont de parité $(-1)^J$ par rapport à l'inversion de l'espace ($r \rightarrow -r$) ([40]).

2.1.2 Hamiltonien d'interaction et moment dipolaire

Lorsqu'un champ électrique $\mathcal{E}(t)$ non résonant (champ laser ou champ statique) interagit avec la molécule, cette dernière est soumise à un potentiel d'interaction qui selon l'approximation dipolaire peut s'écrire comme suit :

$$H_{int} = -\bar{\mu} \cdot \mathcal{E}(t), \quad (2.3)$$

$\bar{\mu}$ étant le tenseur correspondant au moment dipolaire total. Le développement de l'équation (2.3) au troisième ordre du champ électrique en négligeant

2.1. HAMILTONIEN ET APPROXIMATION DIPOLAIRE

les contributions quadripolaires et octopolaires, s'écrit :

$$H_{int} = -\boldsymbol{\mu}_0 \boldsymbol{\mathcal{E}}(t) - \frac{1}{2!} \overline{\overline{\alpha}} \boldsymbol{\mathcal{E}}^2(t) - \frac{1}{3!} \overline{\overline{\beta}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^3(t) - \dots \quad (2.4)$$

$\boldsymbol{\mu}_0$ étant le moment dipolaire permanent, c'est un tenseur de rang 1 (vecteur), $\overline{\overline{\alpha}}$ le tenseur d'anisotropie de polarisabilité (tenseur de rang deux contenant 9 éléments) et $\overline{\overline{\beta}}$ le tenseur de première hyperpolarisabilité (tenseur de rang trois contenant 27 éléments).

En utilisant la convention de sommation d'Einstein l'équation (2.4) peut être exprimée sous la forme :

$$H_{int} = -\mu_{0i} \mathcal{E}_i(t) - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j(t) - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} \cdot \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k(t) - \dots \quad (2.5)$$

Les indices i, j, k correspondent aux axes du laboratoire notés x, y, z . On obtient alors pour un champ électrique polarisé suivant la direction z , $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_z \mathbf{e}_z$:

$$H_{int} = -\mu_{0z} \mathcal{E}_z(t) - \alpha_{zz} \mathcal{E}_z^2(t) - \frac{1}{3!} \beta_{zzz} \cdot \mathcal{E}_z^3(t) - \dots \quad (2.6)$$

Les tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité prennent une forme simple dans le repère moléculaire dont les axes (notés X, Y, Z) correspondent en général aux axes principaux d'inertie de la molécule. Ainsi dans ce repère, le moment permanent pour une molécule linéaire ne possède qu'une seule composante non nulle à savoir la composante suivant l'axe internucléaire Z notée μ_{0Z} . La matrice de polarisabilité est une matrice diagonale comportant trois éléments non nuls avec deux éléments indépendants notés α_{\parallel} et α_{\perp} tels que $\alpha_{XX} = \alpha_{YY} = \alpha_{\perp}$, $\alpha_{ZZ} = \alpha_{\parallel}$. Le tenseur de première hyperpolarisabilité possède 7 éléments non nuls dont trois sont indépendants : $\beta_{XXZ} = \beta_{XZX} = \beta_{ZXX} = \beta_1$, $\beta_{YYZ} = \beta_{YZY} = \beta_{ZYY} = \beta_2$, $\beta_{ZZZ} = \beta_{\parallel}$. Pour la plupart des molécules diatomiques on a $\beta_1 = \beta_2$ mais il existe des exceptions tel NO où ces deux quantités peuvent être différentes. Afin de relier les tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité dans le repère fixe du laboratoire à leurs homologues dans le repère moléculaire utilisons la matrice de rotation définie par les angles d'euler (voir l'annexe A.1 à la fin du chapitre pour la construction de l'Hamiltonien d'interaction dans le repère du laboratoire). L'équation (2.6) se réécrit alors :

$$H_{int} = -\mu_{0Z} \cos \theta \mathcal{E}_z(t) - \frac{1}{2} (\Delta \alpha \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}) \mathcal{E}_z^2(t) - \frac{1}{6} [(\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \cos^3 \theta + 3\beta_{\perp} \cos \theta] \mathcal{E}_z^3(t) \quad (2.7)$$

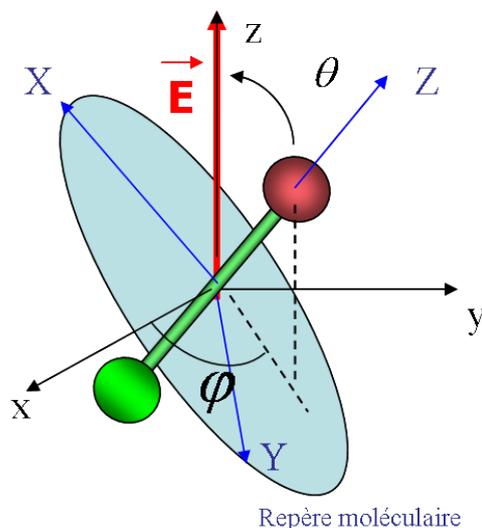


FIGURE 2.3 – Représentation schématique d’une molécule linéaire soumise à un champ électrique polarisé suivant l’axe z du laboratoire. Le repère fixe du laboratoire est représenté en noir et le repère lié à la molécule en bleu.

où $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ et $\beta_{\perp} = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)$. On voit alors que dans le cas d’une polarisation linéaire l’Hamiltonien d’interaction ne dépend que du seul angle d’euler θ qui est aussi l’angle entre la direction de polarisation du champ définie suivant l’axe z du laboratoire et l’axe internucléaire pris suivant l’axe Z moléculaire.

Une analyse classique du Hamiltonien ci-dessus permet de dégager immédiatement les termes liés à l’alignement ainsi que ceux liés à l’orientation. En effet, si toutes les puissances impaires en $\cos\theta$ sont mises à zéro dans l’expression ci-dessus, le potentiel d’interaction se retrouve alors symétrique en θ avec un double puit localisé en $\theta = 0$ et en $\theta = \pi$ (voir figure 2.4). De ce point de vue, le système se retrouve localisé dans l’état où l’énergie est minimum avec une probabilité égale de se trouver dans l’état $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$. Cela correspond à un état d’alignement de la molécule. Par contre l’ajout d’un terme en $\cos\theta$ au potentiel d’interaction a pour effet d’asymétriser le potentiel d’interaction et la molécule se trouve localisée en $\theta = 0$ ou en $\theta = \pi$ (suivant le signe du terme devant $\cos\theta$) correspondant donc à un état d’orientation du système. On voit que l’orientation de la molécule nécessite la présence des termes impairs du développement du moment dipolaire c’est à dire le moment permanent ou la première hyperpolarisa-

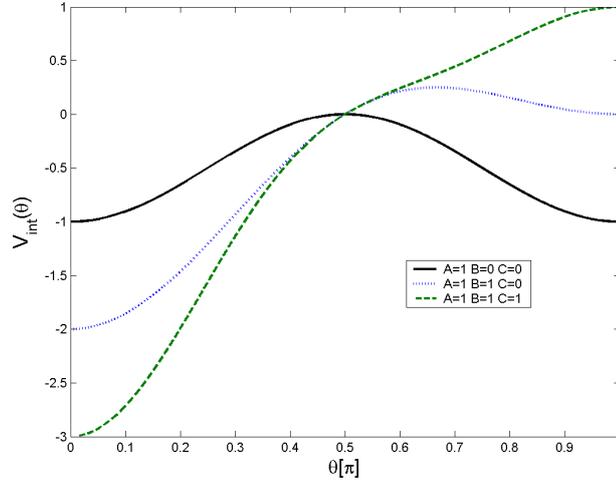


FIGURE 2.4 – Potentiel d’interaction de la forme $V_\theta = A \cos^2 \theta + B \cos \theta + C \cos^3 \theta$. En traits pleins le potentiel symétrique qui correspond à un alignement de la molécule. En points-tillés le potentiel est rendu asymétrique par l’ajout des puissances impaires de $\cos \theta$.

bilité. La présence des termes dans l’Hamiltonien nécessite deux conditions l’une concernant la molécule en question et l’autre le champ électrique ou laser. Le moment permanent et l’hyperpolarisabilité sont nuls pour toute molécule possédant un centre de symétrie par exemple les molécules diatomiques homonucléaires (N_2, O_2, I_2, \dots) ou les molécules polyatomiques avec un centre de symétrie (CO_2, CS_2). Ces molécules ne peuvent être orientées quelque soit le champ appliqué, elles ne peuvent qu’être alignées. Seules les molécules hétéronucléaires polaires (par exemple $CO, NaCl, \dots$) sont susceptibles d’être orientées. A cela s’ajoute la condition d’asymétrie du champ. Pour un champ laser non résonant symétrique de la forme $\mathcal{E} = E(t) \cos(\omega t)$ ($E(t)$ étant l’enveloppe du champ électrique), le moyennage sur une période optique annule tous les termes en puissances impaires du champ électrique. De manière générale en l’absence de résonance avec un niveau vibrationnel ou électronique, le terme du moment permanent est négligeable pour tout champ optique. Ce terme n’apparaît que dans le cas d’un champ optique résonant, d’un champ statique ou d’un champ HCP (“Half cycle pulse”) qui est un champ optique TeraHertz sans porteuse. L’orientation avec un champ optique non résonant ne peut être obtenue que par la présence du terme d’hy-

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

perpolarisabilité par une excitation deux couleurs par exemple comme nous le verrons ultérieurement.

2.1.3 Caractérisation de l'alignement et de l'orientation

Une molécule étant un objet quantique, on ne peut pas affirmer que la molécule est localisée dans un angle θ donné. Pour une molécule dans un état pur initial $|\psi_{J_0 M_0}\rangle(t = t_i) = |J_0, M_0\rangle$ (t_i étant l'instant initial), la dynamique est décrite par l'équation de Schrödinger suivante :

$$i \frac{\partial \psi_{J_0 M_0}}{\partial t} = H \psi_{J_0 M_0}(t) . \quad (2.8)$$

Afin de caractériser l'alignement et l'orientation de cet état de manière quantitative on peut calculer la probabilité de trouver la molécule dans un angle θ donné :

$$P_{J_0 M_0}(\theta) = 2\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} |\psi_{J_0 M_0}|^2(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi . \quad (2.9)$$

A température non nulle, plusieurs états initiaux sont peuplés et leur poids est donné par la distribution de Boltzman. La probabilité totale de trouver la molécule dans un angle θ peut s'obtenir en sommant de manière incohérente les différentes contributions de chaque état initial $|J_0 M_0\rangle$ soit :

$$P_{J_0 M_0}(\theta) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} p_{J_0} |\psi_{J_0 M_0}|^2(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi . \quad (2.10)$$

avec :

$$p_{J_0} = \frac{1}{\mathcal{Z}} g_{J_0} e^{-B(J_0(J_0+1))/k_B T} \quad (2.11)$$

avec k_B la constante de Boltzman et \mathcal{Z} la fonction de partition du système :

$$\mathcal{Z} = \sum_{J_0=0}^{\infty} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} g_{J_0} e^{-B J_0(J_0+1)/k_B T} \quad (2.12)$$

g_{J_0} correspond à la dégénérescence de spin nucléaire de la molécule en question. Cette quantité décrit les poids respectifs des niveaux pairs et impairs peuplés initialement. Ainsi pour la molécule de CO_2 cette quantité vaut 1 pour les J_0 pairs et zero pour les J_0 impairs c'est à dire que seuls les états pairs sont peuplés. Deux autres observables permettant de caractériser l'alignement et l'orientation s'avèrent très utiles puisqu'elles peuvent être reliées directement à des quantités macroscopiques du milieu. Il s'agit de la valeur

2.1. HAMILTONIEN ET APPROXIMATION DIPOLAIRE

moyenne du cosinus carré de l'angle θ notée $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour l'alignement et la valeur moyenne du cosinus de θ ($\langle \cos \theta \rangle$) pour l'orientation. On a :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle(t) &= \sum_{J_0=0}^{\infty} p_{J_0} \sum_{\substack{M_0=J_0 \\ M=-J_0}} \langle \psi_{J_0 M_0} | \cos^2 \theta | \psi_{J_0 M_0} \rangle(t) \\ \langle \cos \theta \rangle &= \sum_{J_0=0}^{\infty} p_{J_0} \sum_{\substack{M_0=J_0 \\ M=-J_0}} \langle \psi_{J_0 M_0} | \cos \theta | \psi_{J_0 M_0} \rangle(t) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Pour un milieu isotrope, la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est égale à $\frac{1}{3}$ tandis que la valeur moyenne de $\langle \cos \theta \rangle$ est nulle. Un alignement ou une orientation moléculaire correspondent alors à un écartement des valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et de $\langle \cos \theta \rangle$ par rapport à leurs valeurs isotropes. Un alignement (orientation) optimal est obtenu lorsque la valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ($\langle \cos \theta \rangle$) vaut l'unité en valeur absolue.

Le formalisme de la fonction d'onde ne permet pas la prise en compte de la relaxation (décohérence) entre les différents niveaux rotationnels. La prise en compte de ce phénomène ne peut être effectué que par l'utilisation d'un formalisme matrice densité ou de Liouville. La molécule est alors considérée dans un mélange statistique d'états décrit par la matrice densité :

$$\rho(t_i) = \frac{1}{Z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J e^{-B(J(J+1))/k_B T} |J M\rangle \langle J M| \quad (2.14)$$

L'évolution de la matrice densité est décrite par l'équation de Liouville :

$$i \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H, \rho(t)] \quad (2.15)$$

et les valeurs moyennes des observables $\cos \theta$ et $\cos^2 \theta$ sont données par :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle(t) &= \text{Tr}[\rho(t) \cos^2 \theta(t)] \\ \langle \cos \theta \rangle(t) &= \text{Tr}[\rho(t) \cos \theta(t)] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Afin de simplifier la discussion, nous ne prendrons pas en compte la décohérence explicitement dans les calculs le lecteur intéressé pourra se référer aux articles [41] et [42]. L'utilisation du formalisme matrice densité est rendue nécessaire aussi pour certains problèmes d'optimisation de l'alignement et de l'orientation à température non nulle (contrôle optimal par exemple). Pour cette raison, les deux formalismes seront utilisés dans cet ouvrage (Le formalisme fonction d'onde sera préféré à basse température ou pour faciliter l'interprétation de certains phénomènes).

2.2 Alignement

L'alignement à l'aide d'impulsions lasers nécessite une impulsion laser non résonante suffisamment intense. La réponse du système est par contre radicalement différente suivant la durée de l'impulsion. On distingue ainsi le régime adiabatique, où la durée de l'impulsion est très longue par rapport au temps de réponse de la molécule (période rotationnelle), et le régime soudain où la durée de l'impulsion est très courte par rapport à cette même période.

2.2.1 Alignement adiabatique

Lorsqu'une impulsion laser non résonante linéairement polarisée de la forme $\mathcal{E}_z = E(t) \cos(\omega t)$ ($E(t)$ étant l'enveloppe du champ électrique) interagit avec une molécule l'approximation haute fréquence peut être effectuée. L'Hamiltonien de l'équation (2.7) est alors remplacé par sa valeur moyenne sur un cycle optique :

$$H_{int} = \frac{1}{4}(\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_{\perp})E(t)^2 \quad , \quad (2.17)$$

car $\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathcal{E}^2(t) dt = \frac{1}{2}E^2(t)$ et $\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathcal{E}(t) dt = 0$ ainsi que $\frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \mathcal{E}^3(t) dt = 0$. T est la période optique définie par $T = \frac{2\pi}{\omega}$.

Dans la base des harmoniques sphériques l'Hamiltonien total s'écrit alors en notation matricielle :

$$\begin{aligned} H_{JJ'MM'}(t) &= \langle J'M' | H | JM \rangle = H_{0JJ'MM'} + H_{intJJ'MM'} \\ &= (B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2) \delta_{JJ'MM'} \\ &\quad - \langle J'M' | \frac{1}{4}(\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}) | JM \rangle \mathcal{E}(t)^2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'opérateur $\cos^2 \theta$ ne produit que des transitions vérifiant les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$ et $\Delta M = 0$. Les seuls éléments de matrices non nuls sont donc $A_{JM} = \langle J+2, M | \cos^2 \theta | JM \rangle$ et $C_{JM} = \langle J-2, M | \cos^2 \theta | JM \rangle = \mathcal{A}_{J-2M}$, ainsi que $\mathcal{B}_{JM} = \langle J, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle$. Les expressions analytiques de ces coefficients sont donnés en annexe A.2.

Si l'impulsion est très longue par rapport à la période rotationnelle¹ définie par $T_{per} = \frac{\pi}{B_0}$, chaque état propre initial $|J_0, M_0\rangle$ de H_0 évolue

1. La période rotationnelle est exprimée ici en unités atomiques. Pour une période rotationnelle en seconde on a $T_{per} = \frac{\pi}{\hbar B_0}$ avec B_0 en Joule soit $T_{per} = \frac{1}{2B_0 c}$ avec B_0 en cm^{-1} et c la célérité de la lumière en cm/s .

2.2. ALIGNEMENT

adiabatiquement vers l'état habillé correspondant dénommé aussi état pendulaire. Cet état que nous noterons $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle$ est vecteur propre instantané du Hamiltonien total $H(t)$. Dans ce cas le caractère dynamique de l'interaction est absent. L'état du système à un instant t ne dépend que de l'amplitude du champ à cet instant et non pas des instants ultérieurs. La réponse du système est dite adiabatique ou stationnaire. La résolution de l'équation de Schrödinger (ou de Liouville) dans ce cas particulier n'est donc pas nécessaire et l'état habillé $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle$ à un instant t donné peut être évalué par la résolution du système d'équation suivant :

$$H|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle(t) = \lambda_{J_0 M_0}(t)|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle(t) \quad , \quad (2.19)$$

$\lambda_{J_0 M_0}(t)$ étant la valeur propre instantanée à un instant t donné. Elle représente l'énergie de l'état $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle$ qui initialement avant l'impulsion est donnée par $B_0 J_0(J_0 + 1)$. L'état habillé $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle(t)$ peut s'exprimer comme une superposition cohérente d'états rotationnels :

$$|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}\rangle(t) = \sum_{J=|M_0|}^{\infty} C_J^{J_0 M_0}(t)|J, M_0\rangle \quad , \quad (2.20)$$

avec $J = J_0 \pm 2n$, $n \in \mathbb{N}$, et $C_J^{J_0 M_0}$ des coefficients réels. Le nombre de niveaux rotationnels effectivement couplés par le champ est limité et afin de pouvoir traiter le problème numériquement nous pouvons tronquer la sommation sur les niveaux J de l'équation (2.22) à une valeur maximale J_{max} dépendant de la valeur du couplage $\Delta\alpha E^2$. Nous avons représenté sur la figure 2.5 l'évolution temporelle de $\langle\tilde{\psi}_{00}|\cos^2\theta|\tilde{\psi}_{00}\rangle$ correspondant à l'état initial $|J_0 = 0 M_0 = 0\rangle$ pour la molécule de CO_2 ($B_0 = 0.39 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\alpha = 15.25 \text{ u.a.}$) soumise à un champ adiabatique de demi-largeur en éclaircissement égale à 7 ns et pour une valeur d'éclaircissement crête égale à 1 TW/cm^2 . Comme on peut le constater, la valeur moyenne de $\langle\cos^2\theta\rangle$ est égale à $\frac{1}{3}$ avant l'impulsion correspondant à la valeur isotropique et atteint une valeur maximale en son centre où l'intensité est maximale puis retourne à sa valeur initiale après l'impulsion. Nous avons également représenté sur la figure 2.6 la distribution angulaire $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}(\theta, \phi)|^2$ à l'instant initial t_i avant l'impulsion et à l'instant $t = 0$ où l'amplitude du champ est maximale. Initialement la distribution initiale est sphérique aucune direction n'est privilégiée, tandis que la distribution hybride créée par le champ est clairement localisée autour de l'axe de quantification z correspondant à la direction du champ électrique.

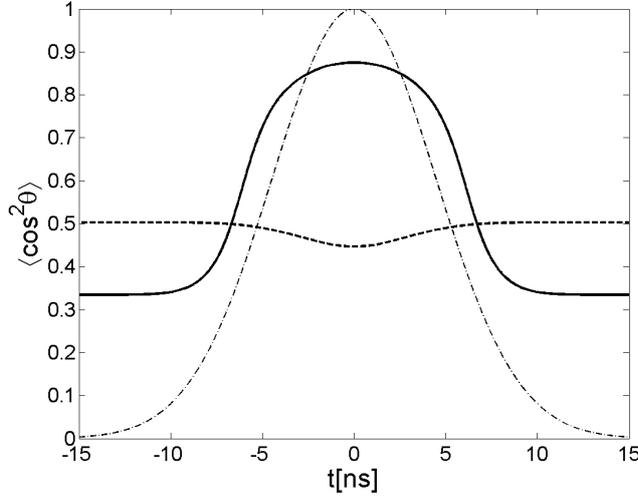


FIGURE 2.5 – $\langle \tilde{\psi}_{00} | \cos^2 \theta | \tilde{\psi}_{00} \rangle$ (traits pleins) et $\langle \tilde{\psi}_{80} | \cos^2 \theta | \tilde{\psi}_{80} \rangle$ (traits tillés) en fonction du temps pour la molécule de CO_2 soumise à un champ adiabatique gaussien de durée à mi-hauteur égale à 7 ns dont la forme temporelle est représentée en traits points.

Le cas traité précédemment correspond au cas idéal où seul le niveau $|J_0 = 0, M_0 = 0\rangle$ est peuplé initialement, c'est à dire à la température absolue $T = 0$ K. A température non nulle plusieurs niveaux rotationnels sont peuplés et leur poids est donné par la distribution de Boltzman. L'alignement total peut être alors exprimé sous la forme d'une somme incohérente des alignements correspondant à chaque état initial $|J_0, M_0\rangle$ pondéré par leur poids respectif :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} p_{J_0} \sum_{M=-J_0}^{M=J_0} \langle \tilde{\psi}_{J_0 M_0} | \cos^2 \theta | \tilde{\psi}_{J_0 M_0} \rangle(t) \quad (2.21)$$

Comme on peut le constater sur la figure 2.7 où la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondant au même cas traité qu'auparavant mais à la température de 300 K, l'alignement résultant est beaucoup moins important. Cela s'explique par le fait que l'alignement des états rotationnels excités est en général moins efficace. Cela est surtout vrai pour les états correspondant à J_0 grand et M_0 petit. L'alignement de ces états initialement supérieur à $\frac{1}{3}$ peut alors descendre en dessous de la valeur initiale comme c'est le cas pour l'état $|J_0 = 8, M_0 = 0\rangle$ dont l'alignement est représenté en traits tillés à la figure 2.5. A

2.2. ALIGNEMENT

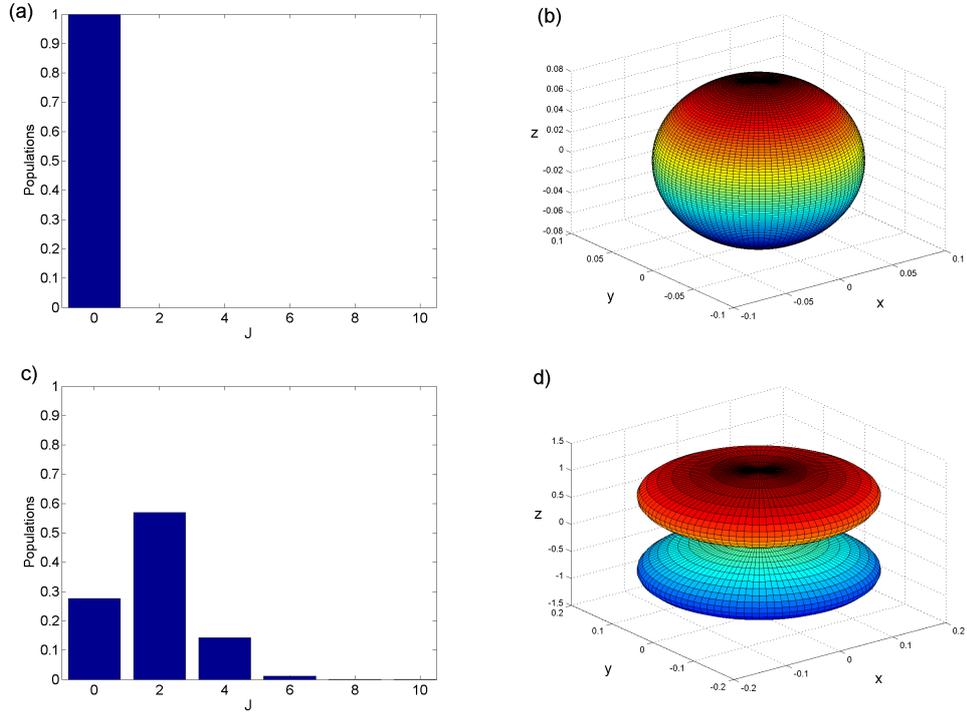


FIGURE 2.6 – Populations de l'état habillé correspondant à $J_0 = 0$ et $M_0 = 0$ avant l'impulsion (Figure (a)) et au centre de l'impulsion (Figure (c)). Densité de probabilité $|\tilde{\psi}_{J_0 M_0}(\theta, \phi)|^2$ par unité d'angle solide en coordonnées sphériques avant l'impulsion (Figure (b)) et au centre de l'impulsion (Figure (d)).

noter aussi que les niveaux d'énergie des états habillés (valeurs propres de l'Hamiltonien) se déplacent sous l'action du champ. Cet effet communément appelé décalage Stark est illustré sur la figure 2.8. On voit que l'écart entre les niveaux pairs et impairs consécutifs diminue jusqu'à la dégénérescence tandis que l'écart entre deux niveaux pairs consécutifs augmente. Cette dernière remarque nous sera utile par la suite.

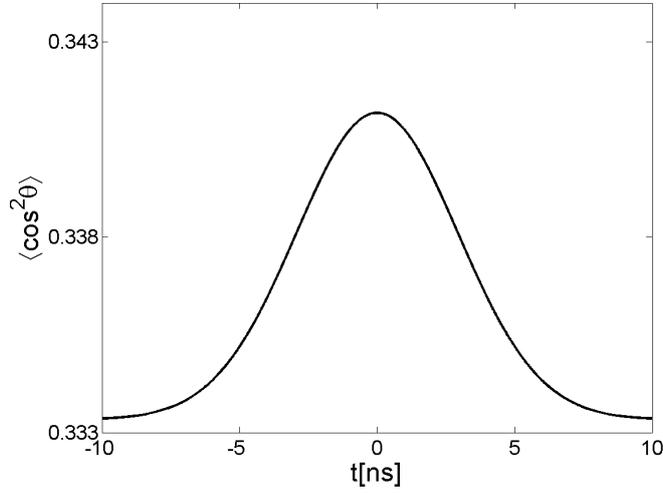


FIGURE 2.7 – Alignement adiabatique pour la molécule de CO_2 à la température de 300 K éclairée par un champ laser gaussien de largeur à mi-hauteur en intensité égale à 7 ns et pour une valeur d'éclairement crête égale à $1TW/cm^2$.

2.2.2 Alignement soudain

2.2.2.1 Evolution temporelle du paquet d'onde

Dans la section précédente nous avons traité le cas où la durée de l'impulsion est très grande par rapport à la période rotationnelle. Dans ce cas l'alignement est produit durant l'impulsion et disparaît après le passage de celle-ci du fait que chaque état habillé retourne à son état initial correspondant. Dans le cas contraire où la durée de l'impulsion est très courte par rapport à la période rotationnelle, la superposition d'états rotationnels ne disparaît pas après l'extinction du champ. La fonction d'onde correspondant à chaque état initial donné s'exprime après le champ comme une combinaison d'états rotationnels :

$$|\psi_{J_0, M_0}\rangle(t_f) = \sum_{J=M_0}^{\infty} C_J^{J_0 M_0}(t_f) |J, M_0\rangle \quad , \quad (2.22)$$

$|\psi_{J_0, M_0}\rangle$ étant la fonction d'onde associée à l'état de départ et $C^{J_0 M_0}$ des coefficients complexes. Le calcul de ces coefficients nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger (2.8). Cela peut se faire numériquement d'après la méthode de l'opérateur à pas divisé c'est à dire en faisant évoluer la fonction

2.2. ALIGNEMENT

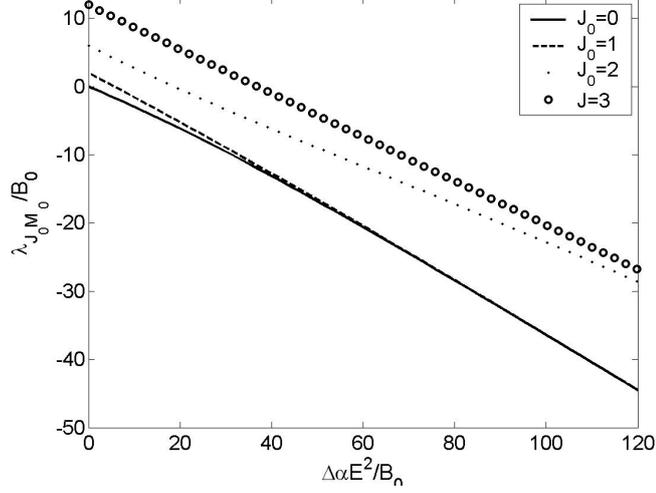


FIGURE 2.8 – Déplacement Stark des niveaux en fonction du paramètre $\Delta\alpha E^2/B_0$ pour les quatre premiers états rotationnels J_0 et pour $M_0 = 0$, E étant l'amplitude instantanée du champ électrique.

d'onde du temps t_i initial avant l'impulsion au temps t_f par incrément de temps Δt en utilisant la transformation unitaire suivante :

$$|\psi_{J_0, M_0}\rangle(t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t}|\psi_{J_0, M_0}\rangle \quad (2.23)$$

H étant la matrice de l'Hamiltonien et Δt un incrément de temps suffisamment petit de sorte que l'Hamiltonien soit considéré comme constant durant cet intervalle.

La fonction d'onde va ensuite évoluer librement après l'extinction du champ de l'instant t_f à un instant t donné sous l'action du propagateur libre correspondant à l'hamiltonien non perturbé :

$$|\psi_{J_0, M_0}\rangle(t) = e^{-iBJ^2(t-t_f)}|\psi_{J_0, M_0}\rangle(t_f). \quad (2.24)$$

La valeur moyenne de l'observable $\cos^2 \theta$ à un instant t est alors donnée par :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0 M_0}(t) = \sum_{J=0}^{\infty} |C_J^{J_0 M_0}|^2 \mathcal{A}_{J, M_0} + 2\mathcal{B}_{J, M_0} |C_J^{J_0 M_0} C_{J+2}^{J_0 M_0}| \cos(\omega_{JJ+2}(t-t_f) + \phi_{J, J+2}^{J_0 M_0})$$

avec $\phi_{J, J+2}^{J_0 M_0} = \phi(C_J^{J_0 M_0}) - \phi(C_{J+2}^{J_0 M_0})$ et $w_{J, J+2} = E_{J+2} - E_J = 4BJ + 6$. \mathcal{A}_{JM} et \mathcal{B}_{JM} sont les éléments de matrices définis précédemment donnés en annexe A.2. L'alignement total à une température donnée peut se calculer en sommant les contributions des différents états rotationnels initiaux

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

$|J_0 M_0\rangle$ pondérés par leurs poids respectifs (voir équation (2.21)). On voit alors que l'observable d'alignement est exprimée sous la forme d'une partie oscillante correspondant à la somme de cosinus de période $\omega_{J,J+2}$ multiple de $4B$ (en négligeant la distorsion centrifuge) et d'une partie statique. Lorsque le nombre d'états J peuplés est grand, cela se traduit par la présence de transitoires à chaque temps caractéristique multiple entier de la demi-période rotationnelle $T_{per}/2 = \frac{\pi}{2B}$. Dans le cas où les niveaux rotationnels J_0 pairs et impairs initiaux ne sont pas également peuplés, c'est le cas par exemple à $T = 0$ K où seul le niveau $|J_0 = 0, M_0 = 0\rangle$ est peuplé, ou pour une molécule linéaire possédant une dégénérescence de spin nucléaire différente pour les J pairs et les J impairs (N_2, O_2, CO_2 par exemple), la fréquence supplémentaire $8B$ est présente également et cela se manifeste alors par la présence de transitoires supplémentaires au temps caractéristique $T_{per}/4$. Chaque transitoire présente un ou plusieurs maxima supérieurs à $\frac{1}{3}$ correspondant à un alignement privilégié autour de l'axe de polarisation du champ électrique, ainsi qu'un ou plusieurs minima inférieur à $\frac{1}{3}$ correspondant à une localisation dans un plan perpendiculaire au champ électrique communément appelée délocalisation planaire. A noter que le premier maximum d'alignement survient généralement après l'impulsion et non pas pendant cette dernière. C'est la raison pour laquelle l'alignement est appelé post-impulsion. La partie statique est appelée alignement permanent et doit son existence à la présence de couplage $\Delta J = 0$. Quasi inexistant en champ très faible, l'alignement permanent devient de plus en plus important quand l'éclairement de l'impulsion augmente. Initialement égale à $\frac{1}{3}$ pour un milieu isotrope, sa valeur maximale est égale à $\frac{1}{2}$.

On peut obtenir un résultat comparable en utilisant le formalisme matrice densité. Dans ce cas, les différents états magnétiques n'étant pas couplés on pourra considérer indépendamment l'évolution de chaque matrice densité correspondant à un état magnétique M_0 de départ :

$$\rho^{M_0}(t_i) = \frac{1}{Z} \sum_{J=0}^{\infty} e^{-B(J(J+1))/k_B T} |JM_0\rangle\langle JM_0|. \quad (2.25)$$

La matrice densité $\rho_{M_0}(t_f)$ après l'extinction du champ s'obtient alors par la résolution de l'équation de Liouville et la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ à un

2.2. ALIGNEMENT

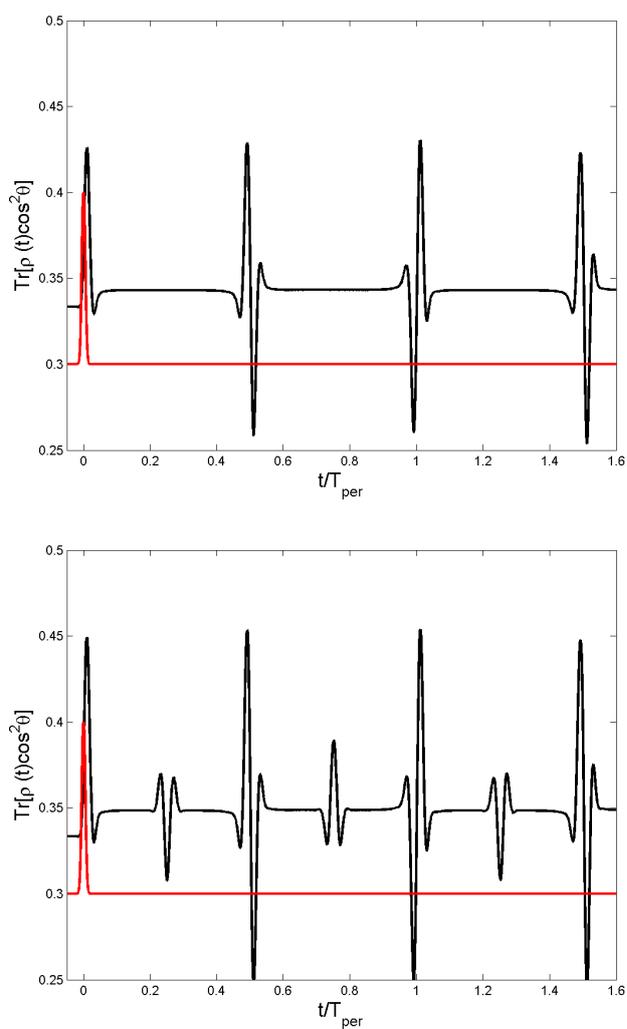


FIGURE 2.9 – Evolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du temps normalisé t/T_{per} à 300 K pour les molécules de N_2 (bas) et CO (haut). L'impulsion est une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 100 fs et d'intensité crête de $50\text{TW}/\text{cm}^2$. L'enveloppe temporelle de l'intensité de l'impulsion est représentée en rouge

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

instant t ultérieur correspondant à l'évolution libre est donnée par :

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \theta \rangle_{M_0}(t) &= \text{Tr}[\rho(t) \cos^2 \theta(t)] \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} \rho_{JJ}^{M_0}(t_f) \mathcal{A}_{JM} + 2\mathcal{B}_{JM} |\rho_{J+2J}^{M_0}| \cos(w_{JJ+2}(t - t_f) + \phi_{J,J+2}^M)\end{aligned}$$

$\phi_{J,J+2}^{M_0}$ étant la phase correspondant à l'élément de matrice $\rho_{J,J+2}^{M_0}$. L'alignement total est alors obtenu par sommation sur les différentes contributions magnétiques :

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \theta \rangle_{M_0}(t) &= \text{Tr}[\rho(t) \cos^2 \theta(t)] \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} \rho_{JJ}^{M_0}(t_f) \mathcal{A}_{JM} + 2\mathcal{B}_{JM} |\rho_{J+2J}^{M_0}| \cos(w_{JJ+2}(t - t_f) + \phi_{J,J+2}^M).\end{aligned}$$

2.2.2.2 Influence des divers paramètres : Amplitude, durée, température

Lorsque la durée de l'impulsion est suffisamment courte, le maximum de l'alignement soudain pour une molécule et une température donnée ne dépend que de l'aire sous l'impulsion. Dans ce cas, l'approximation soudaine qui consiste à remplacer l'impulsion par une impulsion dirac d'amplitude égale à l'aire de l'impulsion réelle se retrouve bien vérifiée. On peut alors définir le propagateur approché suivant :

$$U(t_f = 0^+, t_i = 0^-) = e^{-i\mathcal{A} \cos^2 \theta} \quad (2.26)$$

avec $\mathcal{A} = -\frac{1}{4}\Delta\alpha \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t)$. Nous avons représenté sur la figure 2.10 la valeur maximale de l'alignement en fonction de la durée à mi-hauteur τ_p en éclaircissement de l'impulsion pour la molécule de CO à la température de 10 K, l'aire sous l'impulsion étant fixe et équivalente à celle d'une impulsion gaussienne de valeur d'éclaircissement crête de 30 TW/cm^2 et de durée à mi-hauteur égale à 100 fs. La valeur correspondant à l'alignement d'une impulsion dirac est représentée en traits tillés. On remarque alors que dans ce cas, pour une durée de 100 fs la limite de l'alignement soudain est quasiment atteinte pour cette molécule. Pour des durées supérieures l'alignement décroît jusqu'à la limite adiabatique. Lorsque le paramètre \mathcal{A} augmente (en faisant varier l'éclaircissement crête par exemple pour une durée fixe), l'alignement augmente. Comme on peut le constater sur la figure, la croissance est quasi linéaire

2.2. ALIGNEMENT

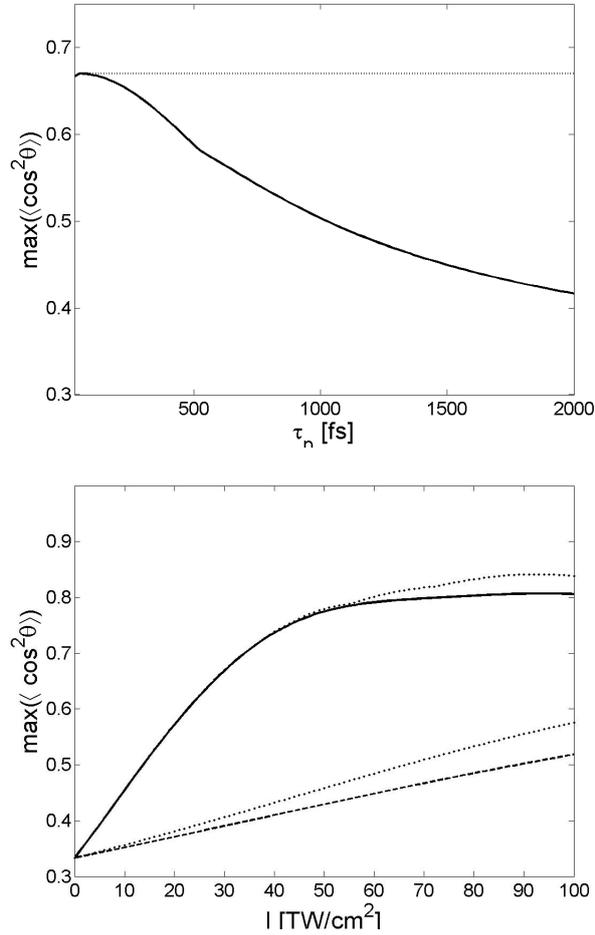


FIGURE 2.10 – Maximum de l’alignement en fonction de la durée de l’impulsion pour la molécule de CO à la température de 10 K et pour une aire sous l’impulsion équivalente à celle d’une impulsion gaussienne de valeur d’éclairement crête de $30 \text{ TW}/\text{cm}^2$ et de durée à mi-hauteur égale à 100 fs. Maximum de l’alignement en fonction de l’éclairement crête d’une impulsion gaussienne de durée à mi-hauteur égale à 100 fs et pour la molécule de CO aux températures de 10 K (traits pleins) et 300 K (traits tillés). Les courbes respectives correspondants à l’approximation soudaine sont représentées en points tillés

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

pour de faibles valeurs d'éclairement et finit par saturer à partir d'une certaine valeur dépendant de la molécule et de la température. La saturation de l'alignement est repoussée à des valeurs d'intensités plus importantes au fur et à mesure que la température augmente et le degré maximal d'alignement diminue. Ainsi à la température de 300 K la saturation de l'alignement soudain n'est pas encore atteinte pour une valeur d'éclairement crête égale à 100 TW/cm^2 . Pour des valeurs d'éclairement crête aussi importantes d'autres effets non linéaires entrent en jeu tels que l'ionisation [43, 44], la dissociation des molécules ainsi que la filamentation du faisceau laser [45]. La saturation de l'alignement n'est donc en pratique jamais atteinte à cette température à l'aide d'une simple impulsion soudaine. La saturation de l'alignement soudain est attribuée à un rephasement non optimal des différentes composantes fréquentielles à cause de leur différente phase initiale $\phi_{J,J+2}$. La présence de ces phases est une caractéristique du régime soudain. Au contraire pour une impulsion adiabatique, les différentes composantes fréquentielles sont toujours en phase. Afin de dépasser la limite de saturation de l'alignement post-impulsion, plusieurs stratégies ont été proposées dont en particulier la combinaison d'une rampe adiabatique (voir figure 2.11) suivie d'une impulsion soudaine [46]. D'autres stratégies concernent l'envoi de plusieurs pulses à des temps caractéristiques ou la mise en forme spectrale des impulsions.

2.3 Orientation

2.3.1 Motivation et état de l'art

Nous avons vu dans la section précédente que l'alignement post-impulsion résultait de la présence de cohérences entre les niveaux $J, J + 2$ après le passage de l'impulsion. La valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ passe par des extréma et des minima à des temps caractéristiques après l'impulsion. La valeur moyenne de $\langle \cos \theta \rangle$ à un instant t donné est cependant toujours nulle. L'orientation nécessite la présence de couplage entre deux états de parités différentes c'est à dire entre les niveaux rotationnels J pairs et impairs et cela se fait comme nous l'avons déjà souligné par la présence de termes impairs en $\cos \theta$ dans l'Hamiltonien d'interaction de l'équation (2.7). L'orientation avec un champ électrique statique dénommée aussi *brute force* a été la première à être validée expérimentalement. Le terme correspondant au moment dipole-

2.3. ORIENTATION

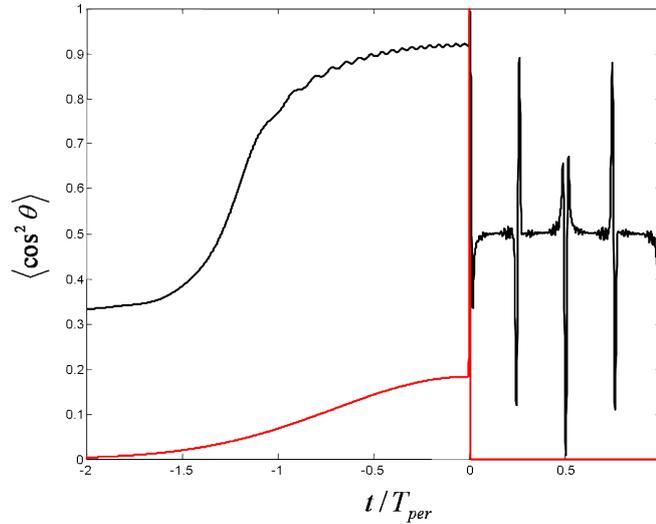


FIGURE 2.11 – Alignement de la molécule de CO_2 à l’aide d’une rampe adiabatique de largeur à mi-hauteur égale à une période rotationnelle et d’amplitude crête en intensité égale à $2.5 \text{ TW}/\text{cm}^2$ suivie d’une impulsion soudaine d’une largeur à mi-hauteur égale à 100 fs et d’intensité crête égale à $50 \text{ TW}/\text{cm}^2$. La valeur de l’alignement post-impulsion atteint 0.99 à la vraie période T_{per} .

laire est alors le terme prédominant de l’interaction. L’orientation opère alors selon un schéma similaire à celle traitée dans le paragraphe 2.1 concernant l’alignement adiabatique, sauf que le nouvel état habillé n’a pas la même symétrie que l’état initial. En effet les harmoniques sphériques étant de symétrie $(-1)^J$ le couplage entre les états J et $J + 1$ asymétrise la fonction d’onde et il en résulte que la nouvelle fonction d’onde représente un état localisé dans l’hémisphère sud ou nord (voir figure 2.12). Cette technique a été démontrée en premier expérimentalement pour des molécules toupies symétriques (CH_3I) [1, 47] et pour une molécule linéaire ICl (monochlorure d’iode) [18]. Une autre démonstration de l’orientation brute force a aussi été réalisée par mesure du spectre infrarouge de la molécule triatomique linéaire HCN . La valeur moyenne de $\cos \theta$ [48] estimée lors de ces expériences était toutefois modeste (0,01 pour ICl et 0,005 pour HCN) dû au faible couplage et au moyennage thermique, les températures de travail étaient égales à 15 K pour ICl et 1.4 K pour HCN . Pour des molécules de faible moment permanent, l’efficacité du champ statique seul est relativement limitée. Dans ce

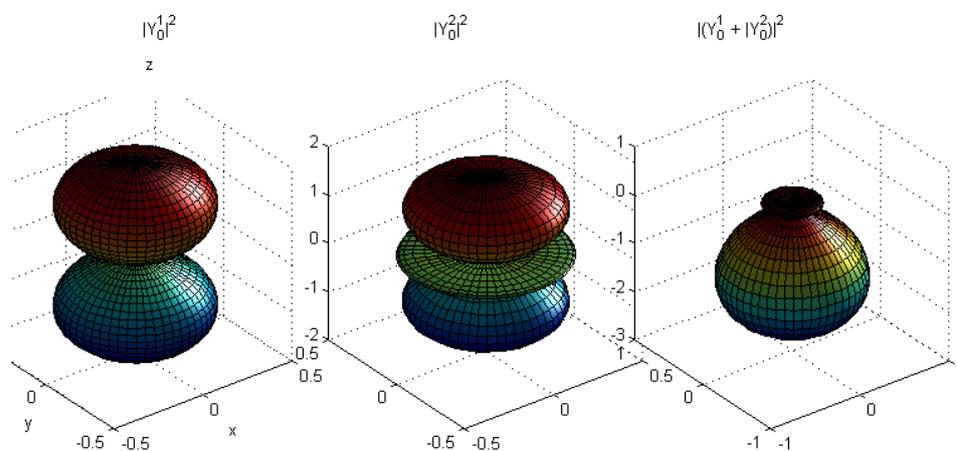


FIGURE 2.12 – Représentation de la distribution angulaire correspondante aux harmoniques sphériques $|J = 1, M = 0\rangle$ et $|J = 2, M = 0\rangle$ ainsi que l'état hybride combinaison linéaire des deux. Ce dernier état correspond alors à un état orienté.

contexte, la combinaison d'un champ statique avec une impulsion adiabatique non résonante a été alors proposée par Friedrich et Hershbach [23] afin d'améliorer le degré d'orientation. L'efficacité de cette stratégie repose sur le fait que les niveaux habillés correspondant par exemple aux niveaux $J = 0$ et $J = 1$ se rapprochent de par l'effet de l'impulsion adiabatique (voir figure 2.8). De ce fait leur couplage par le champ statique est beaucoup plus aisé. Afin d'obtenir de l'orientation avec des impulsions optiques il est nécessaire d'utiliser des champs asymétriques. S'inspirant des schémas développés pour le contrôle cohérent des réactions chimiques, plusieurs auteurs [38] ont alors proposé un schéma théorique d'excitation bi-couleur résonant. La technique consiste à utiliser la combinaison d'un laser de pulsation ω et de sa deuxième harmonique 2ω tel que la fréquence de la deuxième harmonique est proche de la fréquence de résonance du niveau fondamental vers un niveau excité de la molécule, le plus souvent le niveau vibrationnel $v = 1$. L'interférence quantique entre les deux chemins correspondant à la transition 1 photon et 2 photons conduit à l'orientation de la molécule. Ce schéma, similaire à celui que l'on abordera dans la première section du prochain chapitre, présente l'inconvénient de nécessiter une fréquence spécifique dans l'infrarouge pour une transition vibrationnelle ou dans ultra-violet pour une transition

2.3. ORIENTATION

électronique. La réalisation expérimentale n'est donc pas facile à mettre en oeuvre. D'où l'intérêt d'une stratégie $(\omega, 2\omega)$ non résonante puisque cette dernière ne requière aucune fréquence particulière et par conséquent, est généralisable à tous les types de molécules polaires. Cette stratégie qui repose sur l'existence du terme d'hyperpolarisabilité a été proposée par T. Kanai et H. Sakai [35]. La possibilité théorique de réaliser l'orientation adiabatique de la molécule de FCN par le biais de ce mécanisme a été alors démontrée. Dans ce contexte, nous avons effectué une étude théorique détaillée sur la possibilité de la réalisation d'une orientation soudaine post-impulsion par un champ optique $(\omega, 2\omega)$ intense non résonant [49]. Les conditions devant être satisfaites pour obtenir une orientation significative par le biais de ce processus y sont discutées. Ce sera l'objet des deux sections suivantes. La première réalisation expérimentale de ce processus est apparue très récemment [50]. Le degré maximal d'orientation reporté pour la molécule de CO à la température de 60 K est relativement faible et égal à 0,08. Une autre stratégie concurrente au processus $(\omega, 2\omega)$ consiste à employer des impulsions Terahertz ou demi-cycles. Ces impulsions qui sont en réalité des demi-cycles optique, sont asymétriques et permettent en théorie d'orienter des molécules via le couplage induit par le moment permanent de la molécule de la même façon qu'un champ statique. Etant donné la faible durée de ces impulsions (500 fs environ) une orientation post-impulsion est ainsi créée. Même si le développement des impulsions HCP a connu des progrès significatifs lors de ces dix dernières années, leur amplitude crête demeure limitée à une centaine de KV maximum. D'autre part ces impulsions présentent une longue traîne négative qui réduit l'asymétrie du champ (voir figure 2.13). La réalisation expérimentale de l'orientation par le biais de ces impulsions n'est à notre connaissance pas démontrée. Notons finalement que d'autres stratégies utilisant la combinaison d'un champ statique combiné à une impulsion ultra-brève ou d'une impulsion adiabatique avec un temps de descente soudain ont été réalisées avec succès [51, 36]. Ces stratégies permettent l'orientation post-impulsion. L'orientation créée n'est cependant pas libre ("Field free") puisqu'un champ statique est présent sur un intervalle de temps (de l'ordre de la ns) bien supérieur à la période rotationnelle.

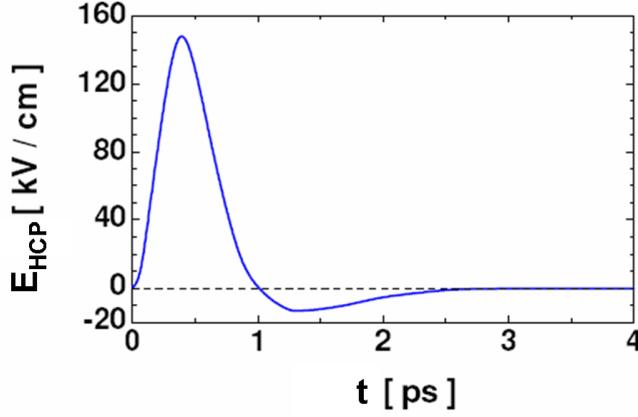


FIGURE 2.13 – Forme typique d’un champ HCP.

2.3.2 Excitation non résonante à 2 couleurs ($\omega-2\omega$)

2.3.2.1 Hamiltonien et rapport optimal des champs fondamental et harmonique

Considérons une molécule dans son état rovibronique soumise à un champ bi-couleur ($\omega, 2\omega$) non résonant :

$$E(t) = E_\omega(t) \cos(\omega t) + E_{2\omega}(t) \cos(2\omega t + \phi), \quad (2.27)$$

$E_\omega(t)$ and $E_{2\omega}(t)$ étant les enveloppes des impulsions ω et 2ω et ϕ la phase relative entre les deux. En moyennant sur les oscillations rapides du champ, le Hamiltonien s’écrit [52] :

$$H(t) = BJ^2 - \frac{1}{4}(\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_\perp)(E_\omega^2(t) + E_{2\omega}^2(t)) - \frac{1}{8} \cos \phi [(\beta_\parallel - 3\beta_\perp) \cos^3 \theta + 3\beta_\perp \cos \theta] E_\omega^2(t) E_{2\omega}(t) \quad (2.28)$$

L’opérateur $\cos \theta$ induit des transitions vérifiant les règles de selection $\Delta J = \pm 1$ tandis que que l’opérateur $\cos^3 \theta$ n’induit que des transitions $\Delta J = \pm 1 \pm 3$. Les éléments de matrices des transitions $\Delta J = \pm 3$ sont cependant faibles comparés aux transitions $\Delta J = 1$. Le terme d’hyperpolarisabilité ne se moyenne pas donc à zero comme c’était le cas pour une impulsion monochromatique mais est modulé par le terme $\cos \phi$. La phase joue alors le rôle d’un paramètre de contrôle permettant de contrôler le degré d’orientation.

2.3. ORIENTATION

Dans le cas particulier où l'enveloppe temporelle a la même forme pour les impulsions ω et 2ω , on peut exprimer les enveloppes des champs harmonique et fondamental sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E_\omega(t) &= \gamma E_0 \Lambda(t) \\ E_{2\omega}(t) &= \sqrt{1 - \gamma^2} E_0 \Lambda(t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

où $\Lambda(t)$ est la fonction correspondant à la forme de l'impulsion d'amplitude normalisée. E_0 est l'amplitude du champ total, γ étant un paramètre fixant le rapport entre les deux impulsions. Exprimé de cette manière, le champ bi-couleur conserve une énergie constante quelque soit la valeur de γ . En effet, on a $\int_{-\infty}^{\infty} E(t)^2 = K E_0^2$ où K dépend de la forme de l'impulsion. En remplaçant l'expression (2.29) dans l'équation (2.28) on obtient alors :

$$\begin{aligned} H(t) &= B J^2 - \frac{1}{4} (\Delta \alpha \cos^2 \theta + \alpha_\perp) (E_0^2(t) \Lambda(t)^2) \\ &\quad - \frac{1}{8} \cos \phi [(\beta_\parallel - 3\beta_\perp) \cos^3 \theta + 3\beta_\perp \cos \theta] \gamma \sqrt{1 - \gamma^2} \Lambda(t)^3 E_0^3 \quad . \end{aligned} \quad (2.30)$$

On constate que le terme d'alignement (terme devant $\cos^2 \theta$) ne dépend pas du rapport entre les deux harmoniques mais de l'énergie totale des deux impulsions, cette dépendance est reportée uniquement sur le terme d'hyperpolarisabilité via le terme $\gamma \sqrt{1 - \gamma^2}$. Il est alors facile de démontrer que ce terme est maximal pour une valeur de $\gamma = \sqrt{2/3}$. Un résultat identique peut être obtenu par un raisonnement concernant l'asymétrie du champ. En effet, il est admis depuis longtemps que le champ le plus asymétrique est celui qui réalise la meilleure orientation [35]. Comme on peut le constater sur la figure 2.14, le champ bi-couleur le plus asymétrique (pour une énergie constante) est celui qui vérifie ce rapport $\gamma = \sqrt{2/3}$. Le rapport optimal en éclairage est donc de 2 pour 1 (2 fois plus pour la fréquence fondamentale) et non pas le rapport 1 : 1 comme spécifié dans certains ouvrages [35].

2.3.2.2 Evolution temporelle de $\cos[\theta(t)]$ et résultats pour quelques molécules

La valeur moyenne de $\langle \cos \theta \rangle$ à un temps t peut s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle(t) &= \text{Tr}[\rho(t) \cos \theta(t)] \\ &= \sum_{M_0=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} \rho_{JJ+1}^{M_0}(t) \langle J+1M_0 | \cos \theta | JM_0 \rangle + \rho_{J+1J}^{M_0}(t) \langle JM_0 | \cos \theta | J+1M_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

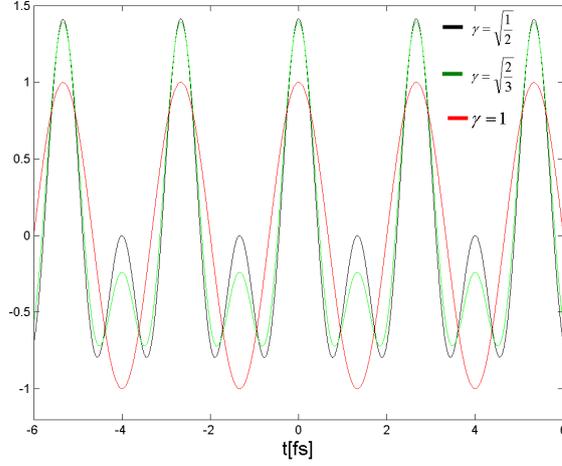


FIGURE 2.14 – Représentation du champ bicouleur $E(t)$ d’amplitude normalisée $E_0 = 1$ pour différentes valeurs du rapport γ .

De la même manière que nous l’avons fait précédemment, si l’on considère qu’à partir de l’instant t_f le champ laser est nul, l’évolution de $\langle \cos \theta \rangle(t)$ s’écrit :

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle(t) &= \sum_{M_0=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} 2\Re\{a_{JM_0} \rho_{J+1J}^{M_0}(t_f) e^{i\omega_{JJ+1}(t-t_f)}\} \quad (2.32) \\ &= \sum_{M_0=0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} 2a_{JM_0} |\rho_{J+1J}^{M_0}| \cos(\omega_{JJ+1}(t-t_f) + \phi_{J,J+1}) \end{aligned}$$

avec $\omega_{J,J+1} = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$ et $\phi_{J,J+1}$ correspondant à la phase de l’élément de matrice ρ_{J+1J} . a_{JM_0} représente l’élément de matrice $\langle J+1, M_0 | \cos \theta | J, M_0 \rangle$ son expression analytique est donnée en annexe A.2. Tout comme la valeur moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$, la valeur moyenne $\langle \cos \theta \rangle$ s’exprime donc sous la forme d’une somme de cosinus, la pulsation élémentaire étant cette fois ci égale à $2B$. A noter aussi que pour une molécule polaire linéaire, la dégénérescence de spin nucléaire est toujours égale à 1, les niveaux rotationnels pairs et impairs ont donc le même poids. Il en résulte (à l’exception du cas où $T=0$ K où la demi-période est présente) la présence de transitoires espacés de la période rotationnelle égale à π/B deux fois plus grande que celle de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$. Contrairement à la trace de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$, la composante statique est inexistante. Ceci est dû à l’absence des éléments de matrice diagonaux $\langle JM_0 | \cos \theta | JM_0 \rangle$. L’orientation permanente n’existe donc pas et la

2.3. ORIENTATION

valeur moyenne de $\langle \cos \theta \rangle$ sur une période rotationnelle est toujours nulle. Nous avons représenté sur la figure 2.15 l'évolution de $\langle \cos \theta \rangle(t)$ pour la molécule de LiH soumise à un champ $(\omega, 2\omega)$ et pour deux valeurs différentes d'éclairement crête et de température. Les impulsions sont considérées gaussiennes de largeur à mi-hauteur (FWHM) égale à 100 fs. La phase ϕ relative entre les deux impulsions est choisie égale à 0 ce qui permet de maximiser le terme d'hyperpolarisabilité.

Comme on pouvait le prédire les transitoires deviennent de plus en plus fins au fur et à mesure que la température et l'éclairement augmentent. L'amplitude maximale des transitoires est généralement asymétrique le maximum est soit positif soit négatif selon le signe de l'hyperpolarisabilité et la phase du champ appliquée. En général l'hyperpolarisabilité étant de même signe que le moment dipolaire permanent, la molécule s'oriente suivant le sens où l'amplitude du champ est maximale, i.e. $\phi = 0$ pour un moment dipolaire positif. Pour $\phi = \pi$ la trace d'orientation s'inverse (voir figure 2.16). On peut constater aussi que la robustesse avec la température est meilleure aux valeurs élevées d'éclairement. La valeur maximale de $\langle \cos \theta \rangle(t)$ chute d'un facteur 4 pour l'éclairement crête le plus bas, en passant de 5 K à 60 K alors que le facteur n'est que de deux pour l'éclairement le plus élevé. Ce dernier phénomène sera mis en évidence au cours de la section suivante.

Nous avons reporté dans le tableau 2.1 les valeurs maximales de $\cos \theta$ ainsi que les paramètres utilisés pour différentes molécules et pour un champ bi-couleur d'enveloppe gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 100 fs, de valeur d'éclairement crête $E_0^2=50 \text{ TW/cm}^2$ avec $\gamma = \sqrt{2/3}$. Les calculs ont été réalisés à la température normalisée $T_{\text{norm}} = T/B = 5 \text{ K/cm}^{-1}$ afin de garantir la même distribution initiale pour toutes les molécules et ainsi faciliter la comparaison. Les résultats correspondant à l'utilisation d'un HCP gaussien d'amplitude pic $E_{\text{HCP}}=600 \text{ KV/cm}$ et de largeur à mi-hauteur égale à 450 fs y sont aussi consignés à titre de comparaison. Ces valeurs pour l'HCP correspondent aux limites de l'état de l'art de la technologie actuelle. L'amplitude maximale des impulsions Terahertz est limitée à quelques centaines de KV/cm tandis que la durée est en général supérieure à 300 fs. Les résultats correspondant à l'impulsion Terahertz (HCP) sont assez faciles à analyser. En effet, les molécules possédant le moment dipolaire le plus élevé sont celles qui orientent le mieux, pour une même distribution initiale. Du fait des faibles valeurs de champ électrique, les termes de polarisabilité et

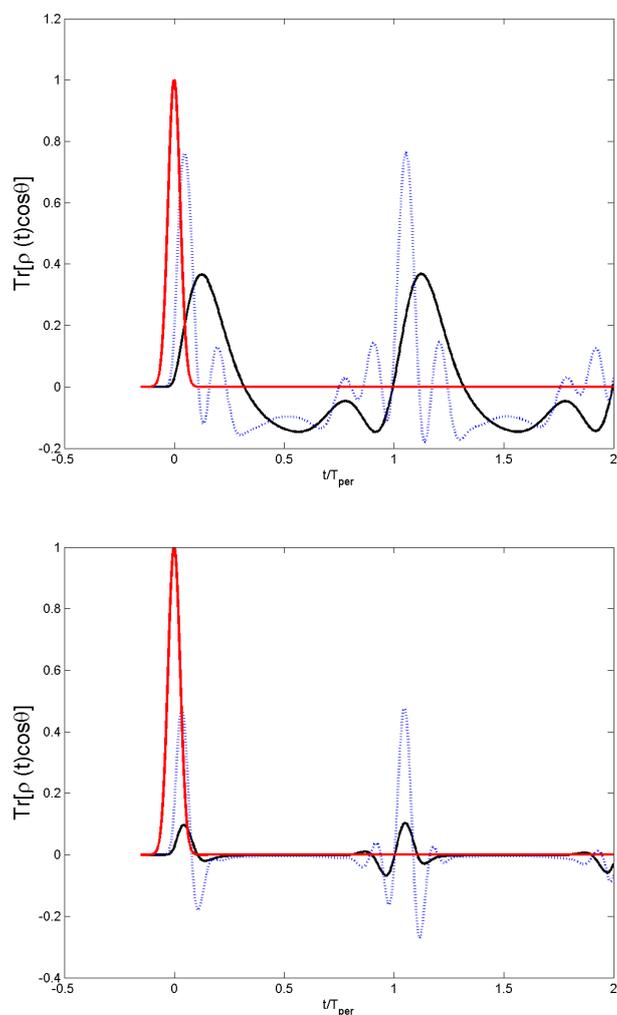


FIGURE 2.15 – Evolution temporelle de $\langle \cos \theta \rangle$ pour la molécule LiH après interaction avec un champ bi-couleur à la température de 5 K (figure du haut) et de 60 K (figure du bas). Les intensités crêtes respectives pour les impulsions ω et 2ω sont de 10 TW/cm^2 et 5 TW/cm^2 (en traits pleins) et 34 TW/cm^2 et 17 TW/cm^2 (en pointillés).

2.3. ORIENTATION

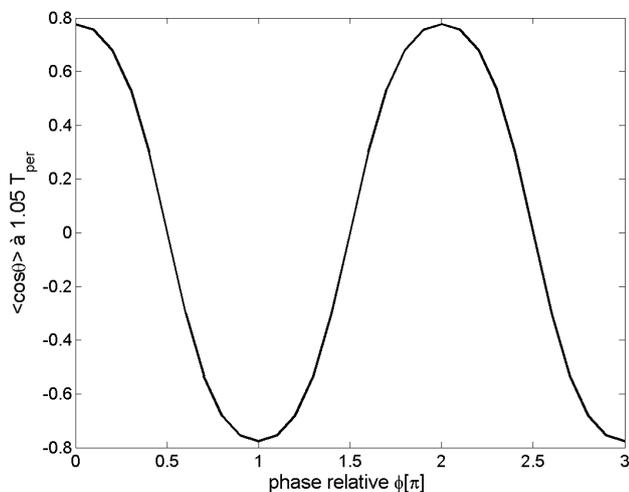


FIGURE 2.16 – Valeur moyenne de $\langle \cos \theta \rangle$ à une période rotationnelle ($1.05 \times T_{\text{per}}$ plus exactement) en fonction de la phase relative entre le champ fondamental et harmonique. Les conditions sont celles de la trace de la figure 2.15 du bas en pointillés.

d'hyperpolarisabilité sont négligeables dans ce cas, le terme dominant de l'interaction est le moment dipolaire. L'analyse des résultats du processus $\omega - 2\omega$ semble cependant plus complexe. S'il semble logique que les molécules possédant la plus grande valeur d'hyperpolarisabilité orientent le mieux comme c'est le cas pour LiH il n'est pas a priori intuitif de comprendre pourquoi la molécule OCS oriente moins bien que LiF ou que CO qui possèdent de plus petites valeurs d'hyperpolarisabilité en absolu. C'est pourquoi nous avons choisi dans la section suivante de simplifier le problème en réduisant le nombre de paramètres moléculaires de trois (l'anisotropie de polarisabilité et l'hyperpolarisabilité parallèle et perpendiculaire) à deux paramètres effectifs. Par le biais de l'approximation soudaine, nous tenterons de dégager un comportement général permettant d'interpréter les résultats de cette section et de définir un critère général pour une orientation significative à l'aide d'une excitation bi-couleur soudaine.

2.3.3 Paramètres effectifs et approximation soudaine

Dans le cas du processus bi-couleur exposé précédemment la solution approchée de l'équation de Liouville (2.15) dans le cadre de l'approximation

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

TABLE 2.1 – Valeur maximum $|\langle \cos \theta \rangle|$ à la température normalisée de 5 Kcm⁻¹ pour quelques molécules. Les valeurs numériques sont tirées des calculs ab-initio de G. Maroulis pour OCS et de [53, 54] pour les autres molécules.

Molecule Molecule	μ (u.a.)	$\Delta\alpha$ (u.a.)	β_{\parallel} (u.a.)	β_{\perp} (u.a.)	$Max(\langle \cos \theta \rangle)$ ($\omega, 2\omega$)	$Max(\langle \cos \theta \rangle)$ (HCP)
LiH	2.31	3.78	630	234	0.72	0.529
LiCl	2.49	1.18	-157	-95	0.42	0.74
LiF	2.81	-0.15	-29.5	-29.4	0.13	0.74
OCS	0.0798	27.96	-46.3	-60.4	0.017	0.18
CO	0.044	3.92	26	6.6	0.04	0.02

soudaine peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\rho(\tau) = U(\tau, \tau_i) \rho(\tau = \tau_i) U^\dagger(\tau, \tau_i) , \quad (2.33)$$

τ étant le temps normalisé $\tau = tB$. Ce formalisme nous permet de s'affranchir de la constante rotationnelle dans l'expression du propagateur et de permettre ainsi une approche générale quelque soit la molécule en question. Le propagateur U est donné par :

$$U(\tau, \tau_i) = e^{-iJ^2(\tau-\tau_i)} e^{i(C \cos \theta + A \cos^2 \theta + D \cos^3 \theta)} , \quad (2.34)$$

avec :

$$A = \frac{1}{4} \Delta\alpha \int_{\tau_i}^{\tau_f} (E_\omega^2(\frac{\tau}{B}) + E_{2\omega}^2(\frac{\tau}{B})) d\tau , \quad (2.35)$$

$$C = \frac{3}{8} \cos \phi \beta_{\perp} \int_{\tau_i}^{\tau_f} (E_\omega^2(\frac{\tau}{B}) E_{2\omega}(\frac{\tau}{B})) d\tau , \quad (2.36)$$

et

$$D = \frac{1}{8} \cos \phi \int_{\tau_i}^{\tau_f} (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) (E_\omega^2(\frac{\tau}{B}) E_{2\omega}(\frac{\tau}{B})) d\tau . \quad (2.37)$$

En utilisant la formule $\cos^3 \theta = \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos 3\theta$, on peut réexprimer l'équation (2.34) sous la forme suivante :

$$U(\tau, \tau_i) = e^{-iJ^2(\tau-\tau_i)} e^{i(O \cos \theta + A \cos^2 \theta + \frac{1}{4} D \cos 3\theta)} , \quad (2.38)$$

2.3. ORIENTATION

où

$$O = \frac{3}{32} \cos \phi(\beta_{\parallel} + \beta_{\perp}) \int_{\tau_i}^{\tau_f} (E_{\omega}^2(\frac{\tau}{B}) E_{2\omega}(\frac{\tau}{B})) d\tau . \quad (2.39)$$

L'influence du terme en $\cos 3\theta$ s'est avérée en général négligeable lors des simulations numériques. C'est pourquoi nous ne le prendrons pas en compte dans le cas présent afin de faciliter la discussion. La dynamique du système peut être alors modélisée par 2 paramètres effectifs, l'un dépendant de l'anisotropie de polarisabilité et l'autre de la somme des composantes des hyperpolarisabilités parallèle et perpendiculaire. Nous avons vérifié que la valeur maximale de la solution approchée obtenue par ce modèle ne différerait au maximum que de quelques pourcents par rapport à la solution obtenue par la résolution de l'équation de Liouville pour peu que le critère de l'approximation soudaine soit vérifié.

L'approche précédente demeure valide pour une impulsion HCP, dans ce cas le paramètre A est en général négligeable et le terme d'orientation ne dépend que du moment permanent :

$$O_{HCP} = -\mu_0 \int_{\tau_i}^{\tau_f} E_{HCP}(\frac{\tau}{B}) d\tau. \quad (2.40)$$

La figure 2.17 représente la valeur maximale de la valeur absolue $|\langle \cos \theta \rangle|$ en fonction des paramètres effectifs O et A pour une grille de valeurs de O et A allant de 0 jusqu'à 10, $|\langle \cos \theta \rangle|$ étant identique suivant une inversion des signes de O et de A , uniquement les valeurs positives de O et de A ont été affichées. Les valeurs correspondant aux molécules LiCl, LiH, CO and LiF soumises au champ gaussien bi-couleur (croix) et au champ HCP (cercles) de la table 2.1 y ont été aussi représentées.

Pour une valeur donnée du terme d'alignement A , la valeur maximale de $|\langle \cos \theta \rangle|$ croît avec le terme d'orientation O et ce jusqu'à la saturation. Nous remarquons de plus que pour une valeur donnée de O il existe une valeur optimum de A qui maximise le degré d'orientation. Par contre, un terme A trop important par rapport à O joue en défaveur d'une orientation efficace. Il est alors aisé de comprendre maintenant pourquoi la molécule d'OCS orientent moins bien que les molécules LIF ou CO qui possèdent de plus faibles valeurs d'hyperpolarisabilité. Pour le cas de la molécule OCS, la valeur du paramètre A vaut 43.8 pour cette molécule comparée à 1.06 pour O . Ce couple de points est hors des limites de l'intervalle de valeurs considérées, c'est pourquoi cette molécule n'a pas été représentée sur le graphique. Notons que l'approximation soudaine prévoit le même degré d'orientation

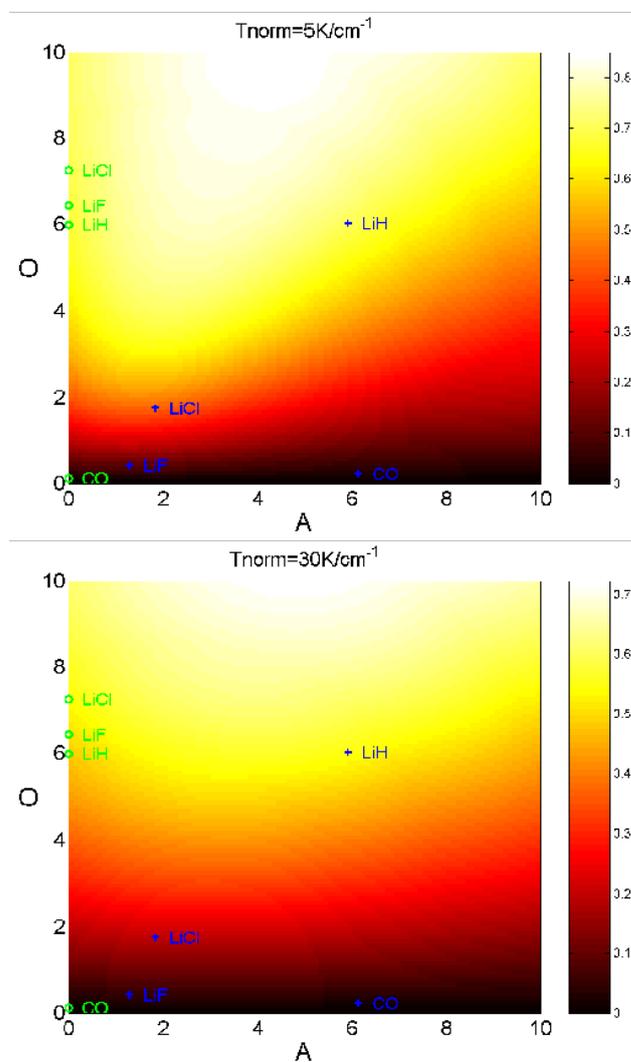


FIGURE 2.17 – Valeur maximale absolue de $\langle \cos \theta \rangle$ en fonction des paramètres O et A à la température normalisée $T_{norm} = T/B = 5 \text{ K/cm}^{-1}$ (figure du haut) et à $T_{norm} = T/B = 30 \text{ K/cm}^{-1}$ (figure du bas). Les croix et les cercles représentent les valeurs correspondant aux molécules LiCl, LiH, CO and LiF soumises au champ gaussien bi-couleur et au HCP respectivement.

2.3. ORIENTATION

pour la molécule de LiH éclairée par les champs bi-couleurs et HCP considérés les valeurs de O étant relativement proches. Cependant la résolution exacte de l'équation montre que le degré d'orientation obtenu avec le champ HCP considéré est légèrement moins efficace. Cela s'explique par le fait que pour la durée du champ HCP (450 fs) considérée, l'approximation soudaine n'est pas tout à fait valide pour cette molécule. D'autre part le phénomène de robustesse avec la température, discuté brièvement lors de la section précédente se retrouve ici clairement illustré. Nous remarquons effectivement que la décroissance du degré maximal d'orientation est moins important pour de grandes valeurs du paramètre d'orientation O . Ce phénomène est clairement illustré par la figure 2.17a où la valeur maximale de $|\langle \cos \theta \rangle|$ a été représentée en fonction de la température pour différentes valeurs de O et pour un rapport fixe O/A . La décroissance est presque linéaire pour les grandes valeurs de O avec une pente peu élevée, tandis que pour les faibles valeurs de O la valeur maximale de l'orientation décroît très rapidement avec la température jusqu'à une valeur donnée à partir de laquelle la décroissance est peu significative. Nous avons vérifié qu'un comportement similaire était obtenu pour une valeur A fixée et pour différentes valeurs de O . De manière générale ce comportement avec la température peut être modélisé de façon approchée par une fonction de la forme :

$$|\langle \cos \theta \rangle|_{max} = |\langle \cos \theta \rangle|_{max}(O, A, T = 0) \frac{1}{1 + T/T_0}, \quad (2.41)$$

où T_0 est un polynôme de second degré en O dont les coefficients dépendent du rapport O/A . La limite de validité de cette approximation est limitée à l'intervalle $1 < O < 10$. Le paramètre d'alignement A peut jouer un rôle non négligeable quand la valeur maximale (saturation) peut être atteinte à une certaine température. Ce phénomène est illustré sur la figure 2.17b où la valeur maximale de $|\langle \cos \theta \rangle|$ en fonction du paramètre O et pour différentes valeurs du rapport O/A a été représentée. La valeur maximale du rapport O/A pour laquelle la saturation est maximale est trouvée proche de 2.3 pour $T_{norm} = 5 \text{ K/cm}^{-1}$. A la différence du processus HCP pour lequel le paramètre A est quasiment nul, le processus $(\omega, 2\omega)$ peut permettre donc d'atteindre une saturation plus élevée pour peu que les paramètres O et A soient bien choisis, ce qui n'est pas cependant toujours évident vu la dépendance du rapport O/A par rapport aux paramètres moléculaires.

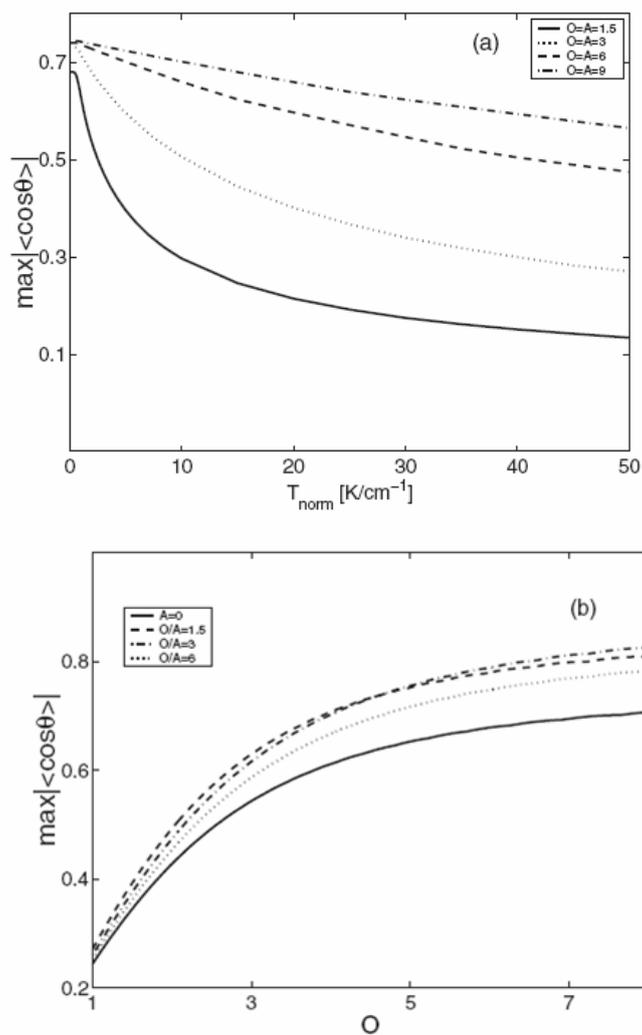


FIGURE 2.18 – Figure(a) : Valeur maximale de $|\langle \cos\theta \rangle|$ en fonction de la température normalisée pour des valeurs différentes de O et un rapport O sur A fixe. Figure(b) : Valeur maximale de $|\langle \cos\theta \rangle|$ en fonction de O pour différents rapports O sur A .

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

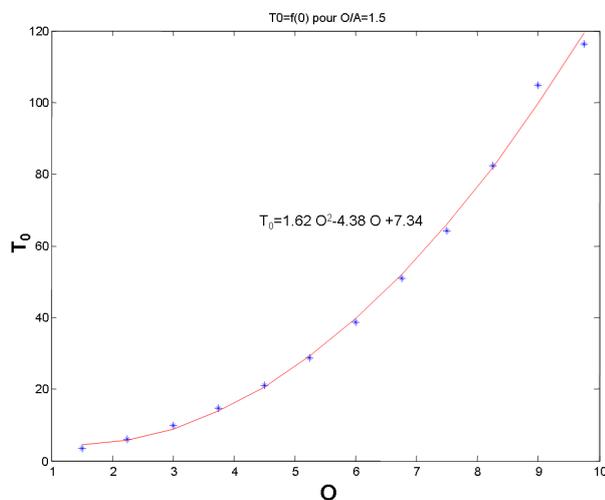


FIGURE 2.19 – Evolution du paramètre T_0 en fonction de O pour un rapport O/A fixé égal à 1.5.

2.4 Cas particulier d'une molécule avec deux niveaux électroniques dégénérés : NO

Dans le cas précédent nous avons considéré le cas d'une molécule dans l'état $^1\Sigma$. Dans ce cas le moment angulaire électronique \mathbf{L} et le moment angulaire de spin \mathbf{S} sont nuls. Le moment cinétique total se réduit à sa composante rotationnelle. Dans tout autre cas de figure, le couplage entre ces différents moments cinétiques doit être pris en compte et de nouveaux nombres quantiques doivent alors être introduits. Deux cas limites intéressants ont été introduits par Hund : le cas de Hund (a) et le cas de Hund (b). Dans le cas de Hund (a), l'influence du mouvement électronique sur la rotation nucléaire (spin inclus) est considérée comme faible. Les moments angulaires électronique et de spin sont alors fortement liés à l'axe internucléaire et précessent autour de ce dernier. Leurs projections sur cet axe sont notées Λ et Σ . Leur somme $\Omega = \Lambda + \Sigma$ correspond dans ce cas à la projection du moment cinétique total \mathbf{J} sur l'axe internucléaire Z qui est un bon nombre quantique. Dans le cas de Hund (b), le moment de spin est découplé de l'axe nucléaire tandis que le moment électronique y est fortement couplé. Le nombre quantique Ω est alors tout à fait indéterminé.

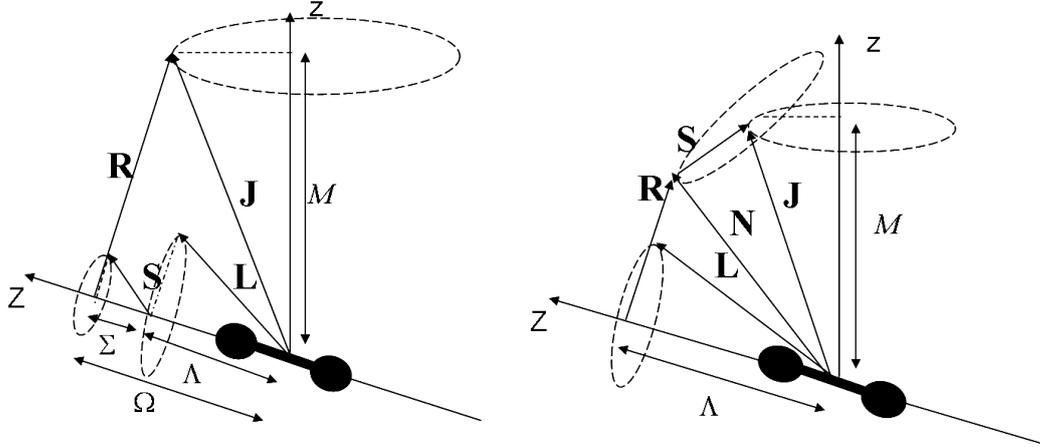


FIGURE 2.20 – Cas de Hund (a) et cas de Hund (b).

2.4.1 Structure énergétique de la molécule de NO

Les fonctions d'ondes d'une molécule diatomique peuvent être exprimées sous la forme d'une somme d'un produit d'une fonction électronique orbitale $|n\Lambda\rangle$, d'une fonction de spin $|S\Sigma\rangle$ et d'une partie rotationnelle $|J\Omega M\rangle$ ainsi que d'une fonction vibrationnelle.

$$|\psi(n^{2S+1}\Lambda_{\Omega,v,J,M})\rangle = |n\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|v\rangle|J\Omega M\rangle. \quad (2.42)$$

Dans la suite de cet exposé nous nous placerons dans l'état vibrationnel de base $|v=0\rangle$ ainsi que dans l'état de base $n=1$. La partie rotationnelle de la fonction d'onde $|J\Omega M\rangle$ appelée aussi harmonique sphérique generalisée peut être reliée aux matrices de rotation par :

$$|J\Omega M\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M,\Omega}^{J*} = (-1)^{M-\Omega} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{-M,-\Omega}^J. \quad (2.43)$$

La molécule de monoxyde d'azote comporte 1 électron célibataire dans une orbitale anti-liante π^* . L'état fondamental de NO est donc l'état $^2\Pi$ c'est à dire $\Lambda = \pm 1$ et $S = 1/2$ ($\Sigma = \pm 1/2$). Les valeurs possibles de Ω sont donc au nombre de 4 : $\Omega = \pm 1/2$ et $\Omega = \pm 3/2$. On peut alors définir deux états possibles pour chaque niveau rotationnel J, M l'un correspondant à un état $\bar{\Omega} = |\Omega| = 1/2$ et l'autre à $\bar{\Omega} = |\Omega| = 3/2$. Chacun de ses deux états étant

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

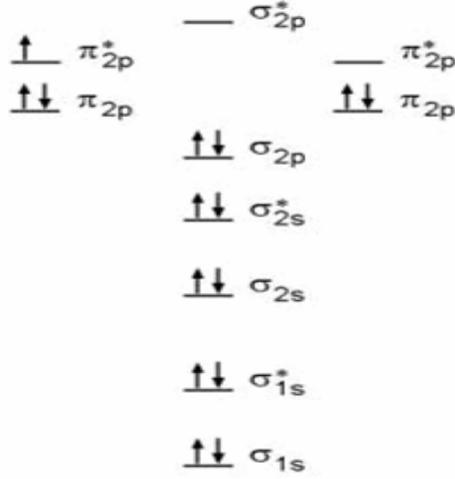


FIGURE 2.21 – Orbitales moléculaires de la molécule de monoxide d'azote NO.

doublement dégénéré et peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des deux états correspondant à $\pm\Omega$. Ce qui donne :

$$|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1-1\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \left| J \frac{1}{2} M \right\rangle + (-1)^\varepsilon |11\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| J - \frac{1}{2} M \right\rangle \right) \quad (2.44)$$

et

$$|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|11\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| J \frac{3}{2} M \right\rangle + (-1)^\varepsilon |1-1\rangle \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \left| J - \frac{3}{2} M \right\rangle \right) \quad (2.45)$$

avec $\varepsilon = 0, 1$. A noter que dans ce cas, comme pour toute molécule comportant un nombre impair d'électrons de valence le nombre quantique J est un demi-entier ($J = 1/2, 3/2, \dots$) ainsi que le nombre quantique M ($-J < M < J$).

L'hamiltonien libre comporte deux composantes une composante rotationnelle pure H_{rot} et une composante de couplage spin-orbite :

$$H_0 = H_{rot} + H_{SO}. \quad (2.46)$$

La partie rotationnelle pure dans le niveau vibrationnel de base s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{rot} &= B_0 \mathbf{R}^2 \\ &= B_0 (\mathbf{J} - (\mathbf{L} - \mathbf{S}))^2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

tandis que la composante correspondant au couplage spin orbite s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{SO} &= A_0 \mathbf{LS} \\ &\approx A_0 L_Z S_Z. \end{aligned} \quad (2.48)$$

L'hamiltonien libre dans la base $|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle$, $|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle$ est donné par (voir reference [39] pour une dérivation explicite de l'hamiltonien dans cette base) :

$$H_0 = \begin{pmatrix} B_0(J(J+1) - \frac{7}{4}) + \frac{1}{2}A_0 & -B_0\sqrt{(J(J+1) - \frac{3}{4})} \\ -\sqrt{B_0(J(J+1) - \frac{3}{4})} & B_0(J(J+1) + \frac{1}{4}) - \frac{1}{2}A_0 \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

L'hamiltonien n'est donc pas diagonal dans cette base et Ω n'est donc pas en général un bon nombre quantique. Les vecteurs propres et valeurs propres de cet hamiltonien sont donnés par :

$$\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= B_0(J - 1/2)(J + 3/2) - X_J \\ \lambda^{(2)} &= B_0(J - 1/2)(J + 3/2) + X_J. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Tandis que les vecteurs propres correspondants sont donnés par :

$$\begin{aligned} \Psi_{JM\varepsilon}^{(1)} &= a_J|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle + b_J|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle \\ \Psi_{JM\varepsilon}^{(2)} &= -b_J|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle + a_J|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

avec :

$$a_J = \sqrt{\frac{X_J + (Y - 2)}{2X_J}}, \quad b_J = \sqrt{\frac{X_J - (Y - 2)}{2X_J}} \quad (2.52)$$

$$X_J = \sqrt{4(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y - 4)}, \quad Y = \frac{A_0}{B_0}. \quad (2.53)$$

Pour les faibles valeurs de J , on a le terme $b_J \approx 0$ et le terme $a_J \approx 1$. Les niveaux $\psi_{1\varepsilon}$ et $\psi_{2\varepsilon}$ peuvent alors être assimilés aux états $|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle$ et $|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle$ respectivement. Le cas de Hund (a) est alors bien vérifié. Par contre, pour de grandes valeurs J les coefficients a_J et b_J tendent tous les deux vers la valeur $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Chaque état propre du système présente donc une probabilité égale d'être dans l'état $\bar{\Omega} = 1/2$ ou $\bar{\Omega} = 3/2$. Le nombre quantique Ω est alors parfaitement indéterminé et le cas de Hund (b) s'applique alors. En général donc,

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

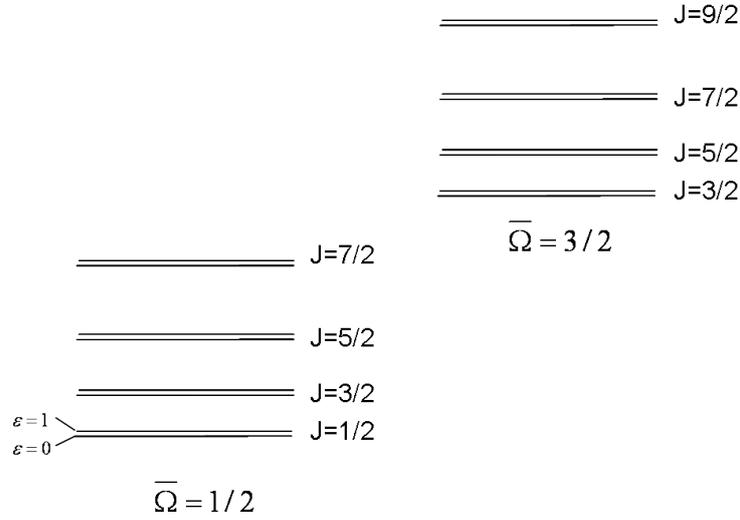


FIGURE 2.22 – Structure énergétique de la molécule de NO.

toute molécule dans un état $^2\Pi$ est dans un état intermédiaire entre ces deux cas limites suivant le niveau rotationnel et la température considérée. Le niveau rotationnel à partir duquel la transition entre les deux cas de Hund est réalisée dépend par contre, de la valeur de Y , donc du ratio B_0/A_0 et donc de la molécule considérée. Nous constatons alors (voir figure 2.23) que dans le cas de NO, vu la grande valeur de Y la dégénérescence des coefficients a_J et b_J n'est pas encore complètement réalisée pour $J = 81/2$ alors que pour une molécule fictive de valeur $Y = 3$ le cas de hund (b) est pratiquement vérifié à partir d'une valeur $J = 21/2$.

TABLE 2.2 – Paramètres moléculaires de la molécule de monoxide d'azote dans son état fondamental

B (cm^{-1})	A (cm^{-1})	W_g (cm^{-1})	μ (u.a)	$\Delta\alpha$ (u.a)	β_{\parallel} (u.a)	β_{\perp} (u.a)
1.6961	123.13	0.0118	-0.11636	5.69	11.20	2.7

Précisons finalement que le présent hamiltonien ne prend pas en compte la levée de dégénérescence des deux niveaux à $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = 1$ (" Λ splitting") mesurée expérimentalement [55]. Afin de l'inclure dans nos calculs on pourra

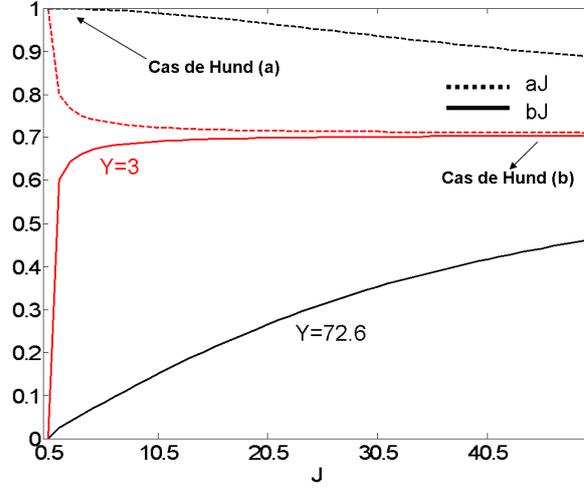


FIGURE 2.23 – Les coefficients a_J en trait-tillés et b_J en traits pleins en fonction de J pour deux valeurs différentes de Y : $Y = 72.6$ (en noir) correspondant à la molécule de NO et $Y = 3$ correspondant à une molécule fictive en rouge.

alors rajouter aux énergies diagonales une faible contribution linéaire en J du type $W_{\varepsilon,J} = (-1)^\varepsilon W_g(J + 1/2)$. $W_g = 0.0118 \text{ cm}^{-1}$ pour NO.

2.4.2 Eléments de matrice des opérateurs $\cos \theta$ et $\cos^2 \theta$

Le calcul de l'hamiltonien d'interaction nécessite la connaissance des éléments de matrice des opérateurs $\cos \theta$ et $\cos^2 \theta$ dans la base $|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle$ et $|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle$. Cela se fait aisément en exprimant ces deux opérateurs en fonction des matrices de rotation $D_{M,\Omega}^J$ (ou encore harmoniques sphériques généralisées). On a ainsi les relations suivantes :

$$\cos \theta = P_1(\cos \theta) = D_{00}^1 \quad (2.54)$$

$$\cos^2 \theta = \frac{2}{3}P_2(\cos \theta) - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}D_{00}^2 - \frac{1}{3}. \quad (2.55)$$

Les éléments de matrices de $\cos \theta$ dans la base $|^2\Pi_{\bar{\Omega}}JM\varepsilon\rangle$ sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} \langle ^2\Pi_{\bar{\Omega}'}JM\varepsilon' | \cos \theta | ^2\Pi_{\bar{\Omega}}JM\varepsilon \rangle &= \frac{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}}{4\pi} \\ &\times \int \{ D_{M'\bar{\Omega}'}^{J'} + (-1)^{\varepsilon'} D_{M'-\bar{\Omega}'}^{J'} \} D_{00}^1 (-1)^M \{ (-1)^{-\bar{\Omega}} D_{-M-\bar{\Omega}}^J + (-1)^{\bar{\Omega}+\varepsilon} D_{-M+\bar{\Omega}}^J \} dV \end{aligned} \quad (2.56)$$

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

où $dV = \sin\theta d\theta d\phi d\chi$. Chaque intégrale individuelle du produit de trois matrices de rotation peut s'exprimer en fonction des symboles 3 - j d'après la formule :

$$\int D_{M_3\Omega_3}^{J_3}(\theta, \phi, \chi) D_{M_2\Omega_2}^{J_2}(\theta, \phi, \chi) D_{M_1\Omega_1}^{J_1}(\theta, \phi, \chi) dV = 8\pi^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \Omega_3 \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

L'équation (2.56) se réécrit alors :

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\bar{\Omega}}, JM'\varepsilon' | \cos\theta | {}^2\Pi_{\bar{\Omega}} JM\varepsilon \rangle &= \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} (-1)^{M-\bar{\Omega}} \quad (2.58) \\ &\times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\bar{\Omega} & 0 & \bar{\Omega}' \end{pmatrix} \left\{ 1 + (-1)^{2\bar{\Omega}+\varepsilon+\varepsilon'+J+J'+1} \right\}. \end{aligned}$$

Les règles de selection des coefficients 3 - j imposent alors $\Delta\Omega = 0$, $\Delta M = 0$ et $\Delta J = 0 \pm 1$. Les transitions $\Delta J = 0$ s'annulent lorsque $\varepsilon = \varepsilon'$. En effet dans ce cas, le terme $2\bar{\Omega} + \varepsilon + \varepsilon' + J + J' + 1 = 2((J + \bar{\Omega}) + 1) \pm 1$ est impair et le terme de couplage s'annule. De la même façon les transitions $\Delta J = \pm 1$ s'annulent lorsque $\varepsilon' = \varepsilon \pm 1$. La présence de transitions $\Delta J = 0$ ne doit pas étonner le lecteur en effet cette transition n'implique en aucun cas une transition entre états de même parité puisque la parité d'un état $|\Pi_{\bar{\Omega}} JM\varepsilon\rangle$ n'est pas donnée par $(-1)^J$ comme c'était le cas pour un état $|{}^1\Sigma, JM\rangle$ mais par [56]² $(-1)^{J-\frac{1}{2}+\varepsilon}$. On vérifie bien alors que la transition s'effectue entre 2 états de différente parité. Les éléments de matrices peuvent être donc finalement exprimés sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle {}^2\Pi_{\bar{\Omega}}, JM\varepsilon' | \cos\theta | {}^2\Pi_{\bar{\Omega}} JM\varepsilon \rangle &= \left(P_{JM} \delta_{J',J+1} + P_{J-1M} \delta_{J',J-1} \right) \delta_{\varepsilon',\varepsilon} \\ &+ Q_{JM} \delta_{J',J} \delta_{\varepsilon',\varepsilon \pm 1} \quad (2.59) \end{aligned}$$

avec :

$$Q_{JM} = \frac{M\bar{\Omega}}{J(J+1)} \quad (2.60)$$

$$P_{JM} = \frac{\sqrt{(J-M+1)(J+M+1)(J-\Omega+1)(J+\Omega+1)}}{(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}}. \quad (2.61)$$

Les expressions ci-dessus sont déduites par une évaluation explicite des symboles 3 - j (avec Mathematica par exemple). On remarque alors que les coefficients Q_{JM} présentent une décroissance quadratique avec le niveau rotationnel J .

2. à noter que la définition de ε est différente dans cet ouvrage

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

Les transitions $\Delta J = 0$ d'un niveau ε vers le niveau $\varepsilon' = \varepsilon \pm 1'$ ne sont significatives que pour $J = 1/2$. Tandis que les éléments de matrices P_{JM} responsables de $\Delta J = \pm 1$ sont comparables aux éléments de matrices a_{JM} d'un état $|^1\Sigma, JM\rangle$ (bien que inférieurs pour les faibles valeurs de J) et tendent aussi vers la valeur caractéristique $1/2$.

Par un traitement identique pour les éléments de matrice de $\cos^2 \theta$ on obtient :

$$\langle {}^2\Pi_{\bar{Q}'} JM\varepsilon' | \cos^2 \theta | {}^2\Pi_{\bar{Q}} JM\varepsilon \rangle = \frac{2}{3} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} (-1)^{M-\bar{\Omega}} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -\bar{\Omega} & 0 & \bar{\Omega}' \end{pmatrix} \left\{ 1 + (-1)^{2\bar{\Omega}+\varepsilon+\varepsilon'+J+J'+2} \right\}.$$

Les règles de selection des coefficients $3-j$ imposent dans ce cas : $\Delta\Omega = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. On vérifie aussi de la même manière que précédemment que les seules transitions permises sont telles que $\Delta J = 0, \pm 2$ lorsque $\varepsilon = \varepsilon'$ et $\Delta J = \pm 1$ lorsque $\varepsilon' = \varepsilon \pm 1$ de sorte que la parité finale est conservée. On peut alors écrire :

$$\langle {}^2\Pi_{\bar{Q}'} JM\varepsilon' | \cos^2 \theta | {}^2\Pi_{\bar{Q}} JM\varepsilon \rangle = \left(S_{JM} \delta_{J', J+2} + S_{J-2M} \delta_{J', J-2} + R_{JM} \delta_{J', J} \right) \delta_{\varepsilon, \varepsilon'} + \left(T_{JM} \delta_{J', J+1} + T_{J-1M} \delta_{J', J-1} \right) \delta_{\varepsilon', \varepsilon \pm 1} \quad (2.62)$$

On remarque alors (voir figure 2.24) que les coefficients T_{JM} décroissent rapidement avec le niveau rotationnel J . Mis à part les deux premiers niveaux rotationnels, les transitions $\Delta J = J \pm 1$ responsables du couplage entre les deux niveaux ε sont donc négligeables.

2.4.3 Alignement et orientation soudaine de la molécule de NO

L'étude de l'alignement et de l'orientation non adiabatique de NO à basse température a été traitée dans plusieurs ouvrages. Ainsi dans la référence [57] l'alignement de NO soumise à un champ ultracourt (150 fs) et pour des intensités allant jusqu'à 25 TW/cm^2 a été sondé par la technique de résonance par ionisation multiphotonique ou REMPI. La distribution des états rotationnelles de l'état de base jusqu'à $J = 8.5$ a été ainsi reproduite en analysant le spectre REMPI de l'excitation du niveau électronique ${}^2X\Pi_{1/2}$ vers le niveau excité $A^2\Sigma^+$. Dans la référence [56], un contrôle de la population rotationnelle de NO à l'aide d'un bi-pulse a été démontré. Finalement

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

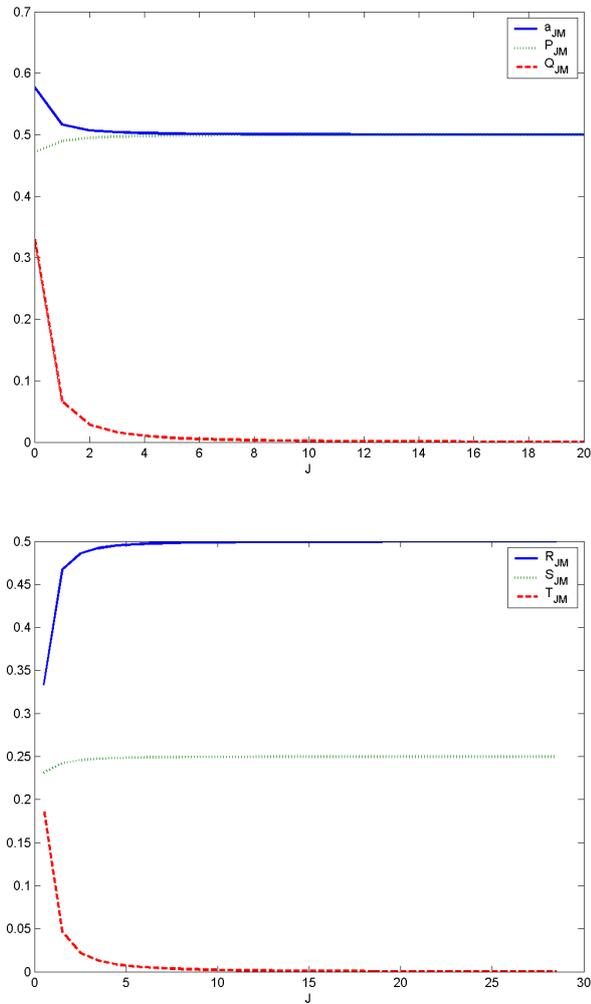


FIGURE 2.24 – Coefficients de $\cos^2 \theta$ en fonction de J pour $M = 1/2$ et $\bar{\omega} = 1/2$. T_{JM} est représenté en trait-tillés, S_{JM} en point-tillés et R_{JM} en traits pleins. Coefficients de $\cos^2 \theta$ en fonction de J pour $M = 1/2$ et $\bar{\omega} = 1/2$. T_{JM} est représenté en trait-tillés, S_{JM} en point-tillés et R_{JM} en traits pleins.

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

le même groupe a démontré l'orientation post-impulsion de NO à une température proche de 0 K dans un jet moléculaire [36] après sélection d'un seul état rotationnel par le biais d'un hexapole. Un champ statique combiné à une impulsion ultracourte non résonante y ont été utilisés. Un taux d'orientation important a été alors obtenu (-0.6) qui a été amélioré pour atteindre -0.84 de par l'utilisation d'une mise en forme spectrale de l'impulsion infrarouge couplée à un algorithme génétique. Il semble alors intéressant dans cette optique, d'étudier l'efficacité de la stratégie bi-couleur sur NO et de comparer son efficacité par rapport à la stratégie du champ statique combiné à une impulsion soudaine. Nous verrons que le comportement du système est complètement différent dans ce cas. Vu que toutes les études traitant de NO ont été réalisées dans le cadre de Hund (a), nous analyserons ensuite la limite de validité de cette approximation lorsque les niveaux rotationnels supérieurs sont peuplés (par le champ ou la température).

2.4.3.1 Alignement à température nulle

A la température absolue de 0 K seul le niveau correspondant à $J = 1/2$, $\bar{\Omega} = 1/2$ est peuplé. Vu le faible nombre de niveaux couplés par le champ on peut alors négliger la population du niveau $\bar{\Omega} = 3/2$, ($b_J \approx 0$) et les niveaux $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J, M\varepsilon\rangle$ sont alors assimilés aux vraies fonctions propres $\Psi_{JM\varepsilon}^{(1)}$ de l'hamiltonien diagonal de l'équation (2.50). La limite de validité de cette approximation est examinée dans le paragraphe suivant. A l'état $J = 1/2$, $\bar{\Omega} = 1/2$ correspond 4 états quasi-dégénérés du fait de la présence des deux états magnétiques plus la parité ($M_0 = \pm 1/2$, $\varepsilon_0 = 0, 1$). Afin de simplifier la discussion nous allons considérer d'abord l'évolution du seul état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J = \frac{1}{2}, M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$ soumis à l'interaction avec un champ non résonant ultra-court. La fonction d'onde à partir de ce seul état à l'instant t_f après l'extinction du champ peut alors s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire d'états rotationnels J dans les deux états ε :

$$\begin{aligned} |\psi_{J=1/2, \varepsilon=0}(t_f)\rangle &= \sum_{J=0}^{\infty} C_{0J}(t_f) |^2\Pi_{\frac{1}{2}} J \frac{1}{2} \varepsilon = 0\rangle + \sum_{J=0}^{\infty} C_{1J}(t_f) |^2\Pi_{\frac{1}{2}} J \frac{1}{2} \varepsilon = 1\rangle \\ &= |\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle, \end{aligned} \quad (2.63)$$

où $C_{\varepsilon J}$ sont des coefficients complexes. Les fonctions d'onde correspondants aux états $\varepsilon = 0$ seront notées par la suite respectivement ψ_0 et ψ_1 .

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

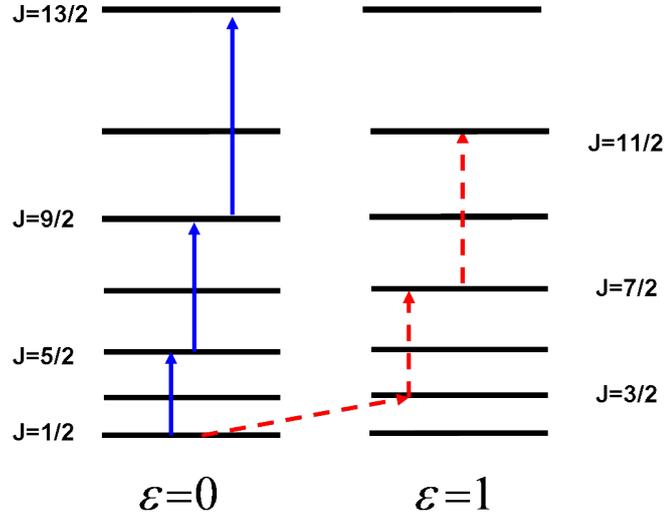


FIGURE 2.25 – Deux chemins possibles à partir de l'état initial $|J = \frac{1}{2}, \varepsilon = 0\rangle$ créés par l'impulsion d'alignement.

Nous avons reproduit sur la figure 2.26 (haut) la distribution de population ($|C_{\varepsilon J}|^2$) obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode de l'opérateur à pas divisés pour une impulsion d'éclairement crête égale à 70 TW/cm^2 et de durée à mi-hauteur égale à 100 fs. On voit alors clairement que la population dans l'état $\varepsilon = 0$ ne contient pratiquement que les niveaux J tels que $J = 2n + 1/2$ avec $n = 0, 1, \dots$, tandis que la population du niveau $\varepsilon = 1$ n'est peuplée que par les niveaux rotationnels $J = 2n + 3/2$. L'interprétation de ce phénomène est assez simple. En effet, nous avons signalé au paragraphe précédent que les éléments de matrices de $\cos^2 \theta$ responsables des transitions $\Delta J = \pm 1$ entre deux états ε différents n'étaient significatifs que pour la transition entre le premier niveau $J = 1/2$ et le niveau $J = 3/2$. En partant du niveau de base $|J = \frac{1}{2}, \varepsilon = 0\rangle$ il existe alors deux chemins possibles. En effet au premier ordre de l'interaction les transitions $\Delta J = \pm 1$ et $\Delta J = \pm 2$ ont lieu presque simultanément et la population de l'état $|J = \frac{1}{2}, \varepsilon = 0\rangle$ est alors transférée vers $|J = \frac{3}{2}, \varepsilon = 0\rangle$ de par une transition $\Delta J = 1$ et vers l'état $|J = \frac{5}{2}, \varepsilon = 0\rangle$ de par une transition $\Delta J = 2$. A partir de cette étape chaque paquet d'onde correspondant aux deux valeurs de ε évoluent indépendamment par transitions $\Delta J = \pm 2$. L'alignement à partir du seul état initial $|\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2}, M_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 = 0\rangle$ à un

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

instant t après le champ peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \langle \psi_0 | \cos^2 \theta | \psi_0 \rangle(t) + \langle \psi_1 | \cos^2 \theta | \psi_1 \rangle(t) + 2\langle \psi_0 | \cos^2 \theta | \psi_1 \rangle(t) \quad (2.64)$$

Les réponses individuelles $\langle \psi_\varepsilon | \cos^2 \theta | \psi_\varepsilon \rangle(t)$ étant composées uniquement de J pairs et impairs interfèrent donc alors destructivement aux temps multiples impairs de $T_{per}/4 = \frac{\pi}{4B}$. A la différence donc avec une molécule Σ initialement dans l'état de base $|J_0 = 0, M_0 = 0\rangle$ la période des transitoires d'alignement à $T = 0$ K est égale à $T_{per}/2$ et non pas $T_{per}/4$ (voir figure 2.26). La réponse correspondant aux couplages $J, J+1$ $\langle \psi_0 | \cos^2 \theta | \psi_1 \rangle(t)$ est quand à elle négligeable à cause des faibles éléments de matrices.

Jusqu'à présent nous n'avons traité que l'évolution $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$. L'évolution et la réponse d'alignement des trois autres états sont dans ce cas absolument identiques à ce dernier pour les raisons suivantes : les 3 états sont dégénérés et les éléments de matrices des transitions $\Delta J, J+2$ sont identiques.

2.4.3.2 Orientation à $T = 0$ K

Dans ce paragraphe nous allons traiter de l'orientation post-impulsion du monoxyde d'azote et effectuer une étude comparative entre la stratégie statique-soudain et le processus $\omega - 2\omega$. De même que précédemment nous commencerons par traiter $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$.

Les simulations pour la molécule de NO dans l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$ soumise à un champ bi-couleur de valeur d'éclairement crête E_0^2 égale à 70 TW/cm^2 (voir l'équation (2.29)) et avec le rapport optimal $\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}$ sont représentés sur la figure 2.27 (haut). Nous avons aussi représenté sur la même figure la trace d'orientation correspondant à la stratégie du champ statique combiné à une impulsion non résonante de même valeur d'éclairement crête. La valeur du champ statique utilisé pour les simulations est prise égale à 13 KV/cm ce qui correspond à la valeur utilisée lors de la réalisation expérimentale de la référence [36]. On constate alors la différence flagrante des deux réponses orientationnelles. Tandis que la valeur maximale d'orientation en absolu obtenue par la technique statique-soudain est proche de 0.6 celle du processus $\omega - 2\omega$ ne dépasse pas 0.04. On pourra arguer que ce phénomène serait dû à la faible valeur d'hyperpolarisabilité de la molécule de monoxyde d'azote. Ceci est vrai en partie mais pas totalement. En effet, pour une molécule fictive dans un état $^1\Sigma$ possédant les mêmes paramètres

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

moléculaires que NO (hyperpolarisabilité, polarisabilité, constante rotationnelle...), le processus $\omega - 2\omega$ est dans ce cas beaucoup plus efficace (voir la figure 2.27 du bas). En fait la différence fondamentale réside dans l'hybridation de l'état de base par le champ statique. En effet sous l'action du champ statique l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2} M_0 = \frac{-1}{2} \varepsilon_0 = 0\rangle$ évolue vers l'état habillé que l'on notera $\tilde{\psi}_0$ correspondant à l'état propre d'énergie la plus basse de l'hamiltonien suivant :

$$H = H_0 - \mu_0 E_S \cos \theta. \quad (2.65)$$

Cet état est une la combinaison linéaire des deux états $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2} M_0 = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 = 0\rangle$ et $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2} M_0 = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 = 1\rangle$:

$$\tilde{\psi}_0 = a_1 |^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0\rangle - a_2 |^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} 1\rangle. \quad (2.66)$$

Bien sur le poids respectif des deux états est déterminé par la valeur du champ statique (voir figure 2.28) appliqué mais on aboutit très rapidement (pour $E_s > 20 \text{ K}v/cm$) à un poids égal pour les deux états ($a_1 = a_2 = 1/\sqrt{2}$). L'énergie propre $\tilde{\lambda}_0$ de l'état peut être approximée par la formule : $\tilde{\lambda}_0 \simeq \frac{1}{3} \mu_0 E_s$.

L'état habillé juste après le passage du champ sous l'action de l'impulsion ultracourte peut alors s'écrire dans le cadre de l'approximation soudaine :

$$\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}0}^{S-S}(t_f) = e^{iA \cos^2 \theta} \tilde{\psi}_0 \quad (2.67)$$

où $S - S$ réfère à la stratégie statique-soudain et A est donné par l'équation (2.26). Les deux états correspondant aux deux différentes parités ε_0 vont alors évoluer selon le schéma décrit précédemment. C'est à dire une transition $\Delta J + 1$ vers l'autre état ε et une transition $\Delta J + 2$ dans le même état ε , chaque état ε évoluant ensuite par transitions $\Delta J \pm 2$. On aboutit alors à un large paquet rotationnel de J pairs et impairs peuplés dans chacun des deux niveaux ε (voir figure 2.29). Comme l'observable $\cos \theta$ mesure principalement le couplage des états $J, J + 1$ dans chacun des niveaux ε indépendamment, il en résulte une orientation importante de la molécule. L'orientation bien sur se manifeste à des instants ultérieurs de par l'évolution libre. En d'autre termes, on peut attribuer l'efficacité si importante du champ statique dans ce cas à la structure particulière de la molécule de NO c'est à dire l'existence de deux niveaux quasi dégénérés de parités différentes. En effet le champ statique étant un champ de fréquence nulle la transition entre les niveaux

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

ε_0 , $J = 1/2$ et $\varepsilon = 1$, $J = 1$ est alors très efficace, la transition $\Delta J + 1$ étant ensuite réalisée sous l'influence de l'impulsion d'alignement seule. Ce n'est pas le cas pour une molécule dans un état Σ^+ , car les deux premiers niveaux de parités différentes $J = 0$ et $J = 1$ étant séparés de $2B_0$, une amplitude plus importante du champ statique est alors nécessaire afin d'obtenir une orientation significative.

Quant au processus $\omega - 2\omega$ la fonction d'onde après le passage du champ s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}0}^{\omega-2\omega}(t_f = 0^+) &= e^{iA \cos^2 \theta} e^{iO \cos \theta} |^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}0\rangle \\ &= e^{iA \cos^2 \theta} |\psi_o\rangle, \end{aligned} \quad (2.68)$$

le terme d'alignement étant le même que dans le cas précédent, la seule différence entre les deux processus réside alors dans la fonction $|\psi_o\rangle$. Nous avons représenté sur la figure les populations $\langle J\varepsilon|\psi_o\rangle$ en fonction de O . On remarque clairement alors que contrairement au champ statique la transition $\Delta J = 1(\varepsilon' = \varepsilon)$ est présente dès le début (O faible) et prédomine par rapport aux transitions $\Delta J = 0$, ($\varepsilon' = \varepsilon + 1$). Dans le cas de NO et pour l'intensité utilisée le terme O ($O = -0.17$ et $A = -12.4862$) étant faible, le terme $e^{iO \cos \theta}$ peut être réduit à son développement du 1er ordre à savoir $1 + iO \cos \theta$ et la transition $\Delta J = +1$ est alors peu importante (de l'ordre de $(1/2O)^2$) et seulement environ 4 pour mille de la population initiale est transférée vers l'état $J = 3/2\varepsilon = 0$. Finalement de par l'influence du terme $e^{iA \cos^2 \theta}$, la distribution de population est essentiellement composée de niveaux rotationnels multiples pair de $1/2$ dans le niveau $\varepsilon = 0$ et de multiples impairs de $1/2$ dans le niveau $\varepsilon = 1$ comme c'était le cas pour l'impulsion d'alignement seule.

L'orientation résultante est de ce fait faible. Afin d'obtenir une orientation de l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}0\rangle$ du même ordre de grandeur que la stratégie Statique-Soudain un terme d'orientation environ vingt fois plus important est nécessaire (voir figure 2.30 de droite). Considérons maintenant l'évolution de l'état initial $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 1\rangle$. Sous l'influence du champ statique cet état va évoluer vers l'état propre correspondant de l'hamiltonien de l'équation (2.65) mais qui cette fois s'écrit :

$$\tilde{\psi}_1 = a_1|^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} + \frac{1}{2}0\rangle - a_2|^2\Pi_{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}1\rangle. \quad (2.69)$$

La valeur propre associée à cet état notée $\tilde{\lambda}_1$ est égale et de signe op-

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

posé à $\tilde{\lambda}_0$ valeur propre associée à l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$. La trace de $\cos\theta$ correspondant à cet état après interaction avec l'impulsion soudaine présente alors une phase de π par rapport à celle de l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$. Au cas où les deux parités sont peuplés les 2 traces résultantes interfèrent alors destructivement presque totalement et la moyenne résultante des deux réponses est presque nulle (voir figure 2.30). Afin de mesurer un taux d'orientation important une sélection par hexapole permettant de sélectionner avant l'interaction avec le champ soit l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$ soit l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 1\rangle$ est donc nécessaire. Ce n'est pas le cas du processus $\omega - 2\omega$ pour lequel les réponses individuelles des deux états de différentes parités est absolument constructif (voir figure 2.30). Une sélection par hexapole n'est donc pas nécessaire dans ce cas, et il semble alors possible d'envisager une orientation à haute température pour peu que le terme d'hyperpolarisabilité O soit important. Ce n'est malheureusement pas le cas pour NO mais il existe d'autres molécules dans l'état $^2\Pi$ dont on ne connaît pas a priori les valeurs d'hyperpolarisabilité mais qui pourraient être utilisées.

2.4.3.3 Limite de validité du cas (a) de Hund

Dans les paragraphes précédents nous avons traité l'interaction dans le cas (a) de Hund. Dans cette approximation les fonctions $|^2\Pi_{1/2}JM\varepsilon\rangle$ sont assimilées aux vraies fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé que nous avons noté $\Psi_{JM\varepsilon}^{(1)}$ et le couplage de l'état $\bar{\Omega} = 1/2$ vers l'état $\bar{\Omega} = 3/2$ est alors négligé. La validité de cette approximation devrait être mise en cause lorsque les niveaux rotationnels supérieurs sont peuplés. En effet nous avons vu que pour les valeurs de J élevées les vraies fonctions propres de l'hamiltonien s'expriment comme combinaison linéaire des deux niveaux $\bar{\Omega}$. Les valeurs propres de l'hamiltonien diagonal (qui sont les vraies énergies que mesurent les spectroscopistes) ne correspondent plus alors aux états $|^2\Pi_{3/2}JM\varepsilon\rangle$ tel que nous avons supposé précédemment (et considéré comme tel dans les références) mais aux états $\Psi_{JM\varepsilon}^{(1)}$ et $\Psi_{JM\varepsilon}^{(2)}$ (même si ces derniers sont appelés parfois par abus de langage $|^2\Pi_{\bar{\Omega}}JM\varepsilon\rangle$). Le couplage entre ces deux états par l'hamiltonien d'interaction existe alors puisque les opérateurs de $\cos\theta$ et $\cos^2\theta$ qui étaient diagonaux dans la base $\bar{\Omega}$ ne le sont plus dans

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES
LINÉAIRES

la vraie base propre et on peut écrire alors :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{J'M\varepsilon'}^{(2)} | \cos^{(2)} \theta | \Psi_{JM\varepsilon}^{(1)} \rangle &= -a_J b_J \left(\langle {}^2\Pi_{1/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{1/2} JM\varepsilon \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle {}^2\Pi_{3/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{3/2} JM\varepsilon \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.70)$$

tandis que les termes diagonaux s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{J'M\varepsilon'}^{(1)} | \cos^2 \theta | \Psi_{JM\varepsilon}^{(1)} \rangle &= -a_J^2 \langle {}^2\Pi_{1/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{1/2} JM\varepsilon \rangle \\ &\quad + b_J^2 \langle {}^2\Pi_{3/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{3/2} JM\varepsilon \rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

Mais en pratique le couplage hors diagonal dans le cas de NO est très faible et ce pour la raison suivante : les éléments de matrices $\langle {}^2\Pi_{1/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{1/2} JM\varepsilon \rangle$ et $\langle {}^2\Pi_{3/2} J'M\varepsilon' | \cos^{(2)} \theta | {}^2\Pi_{3/2} JM\varepsilon \rangle$ ne diffèrent pratiquement pas et l'anisotropie de polarisabilité est relativement faible. Par exemple pour le cas traité précédemment de l'alignement par une impulsion d'intensité crête 70 TW/cm^2 et de durée à mi-hauteur de 100 fs le transfert total de population de l'état $\Psi^{(1)}$ vers l'état $\Psi^{(2)}$ est estimé à 5 pour mille environ (voir figure 2.31). Tandis que la trace d'alignement correspondante ne diffère que de 3 pour mille au maximum par rapport à l'approximation précédente. Afin de peupler efficacement le niveau $\Psi^{(2)}$ un terme d'interaction beaucoup plus important est alors nécessaire. Par exemple si l'anisotropie de polarisabilité était 100 fois plus importante (ce qui est possible pour certaines molécules) la population de l'état $\Psi^{(2)}$ serait de 0.21 environ pour la même impulsion.

2.4.3.4 Alignement à haute température

A haute température l'état $\Psi^{(2)}$ est significativement peuplé du fait de l'agitation thermique. Par exemple à la température ambiante de 300 K, la population du niveau $\Psi^{(2)}$ est estimée à 35% de la population totale. L'évolution des deux états $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$ doit alors être considérée. Vu le nombre élevé de niveaux rotationnels peuplés le formalisme matrice densité est le mieux adapté. La matrice densité initiale dans la base $\Psi_{JM\varepsilon}^{(1,2)}$ s'écrit alors :

$$\rho(t_i) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 \\ 0 & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

où ρ_{kk} (avec $k = 1, 2$) est une matrice diagonale de la forme

$$\rho_{kk} = \frac{1}{Z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J \sum_{\varepsilon=1}^2 e^{-\frac{\lambda_J^{(k)}}{k_B T}} | \Psi_{JM\varepsilon}^{(k)} \rangle \langle \Psi_{JM\varepsilon}^{(k)} |. \quad (2.73)$$

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

La valeur moyenne de $\cos^2 \theta(t)$ à un instant t donné après l'impulsion s'écrit alors :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \text{Tr}[\rho_{11}(t) \cos \theta(t)] + \text{Tr}[\rho_{22}(t) \cos \theta(t)] + 2\text{Tr}[\rho_{12}(t) \cos \theta(t)]. \quad (2.74)$$

La partie hors-diagonale $\text{Tr}[\rho_{12}(t) \cos \theta(t)]$ est trouvée négligeable (l'amplitude est de l'ordre de 10^{-4}) pour la même raison que celle présentée dans la section précédente. La réponse d'alignement résulte alors de l'évolution de chaque bloc $\Psi^{(1)}$ et $\Psi^{(2)}$ indépendamment. Ces deux réponses se déphasent progressivement du fait que chaque composante fréquentielle w_{JJ+2} des deux contributions possède une phase relative entre les deux égale à $(X_{J+2} - X_J)t$ (où X_J est donné par l'équation (2.53)). La réponse de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ résultant de la somme des deux contributions ne se reproduit plus alors exactement aux multiples entiers de la période rotationnelle.

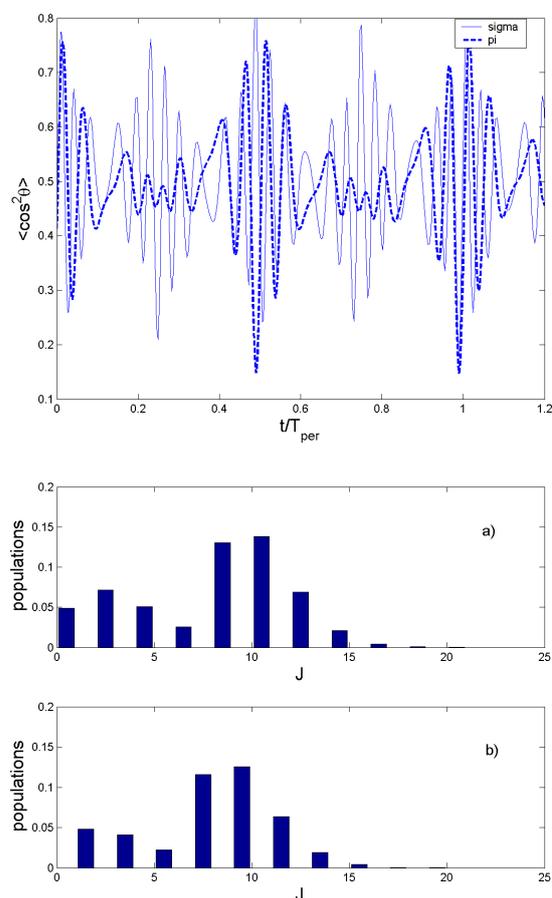


FIGURE 2.26 – Figure du haut : trace de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour NO (en traits-tillés) après interaction avec un champ non résonnant de 100 fs et pour une valeur d'éclairement crête égale à 70 TW/cm^2 . La réponse d'une molécule fictive (avec les mêmes paramètres moléculaires que la molécule de NO) dans un état supposé $^1\Sigma_y$ est aussi représentée à titre de comparaison. Figure du bas : Population à la fin de l'impulsion dans le niveau $\varepsilon = 0$ ((a)) et dans le niveau $\varepsilon = 1$ ((b)). Initialement seul le niveau $\varepsilon = 0, J = 1/2$ est considéré peuplé.

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

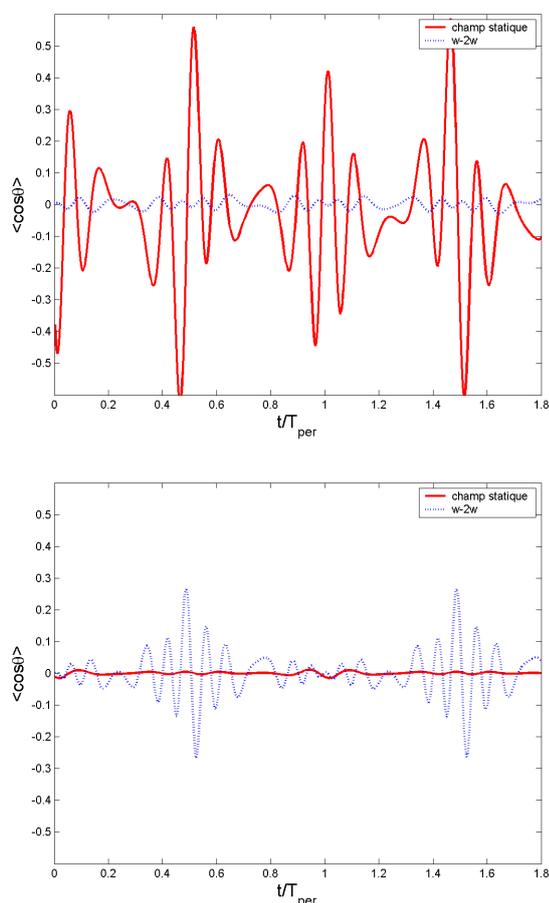


FIGURE 2.27 – Figure du haut : trace de $\langle \cos \theta \rangle$ pour NO dans son état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}0\rangle$ soumis à un champ bi-couleur (en bleu traits-tillés) de valeur d'éclairement crête égale à $70 \text{ TW}/\text{cm}^2$ et de durée à mi-hauteur égale à 100 fs. La réponse correspondant à l'utilisation d'un champ statique d'amplitude égale $13 \text{ KV}/\text{cm}$ combiné avec une impulsion non résonante de même valeur d'éclairement crête que le champ bi-couleur est représentée en rouge et en traits pleins. Figure du bas : Même chose pour une molécule fictive avec les mêmes paramètres moléculaires que NO mais dans un état supposé $^1\Sigma$.

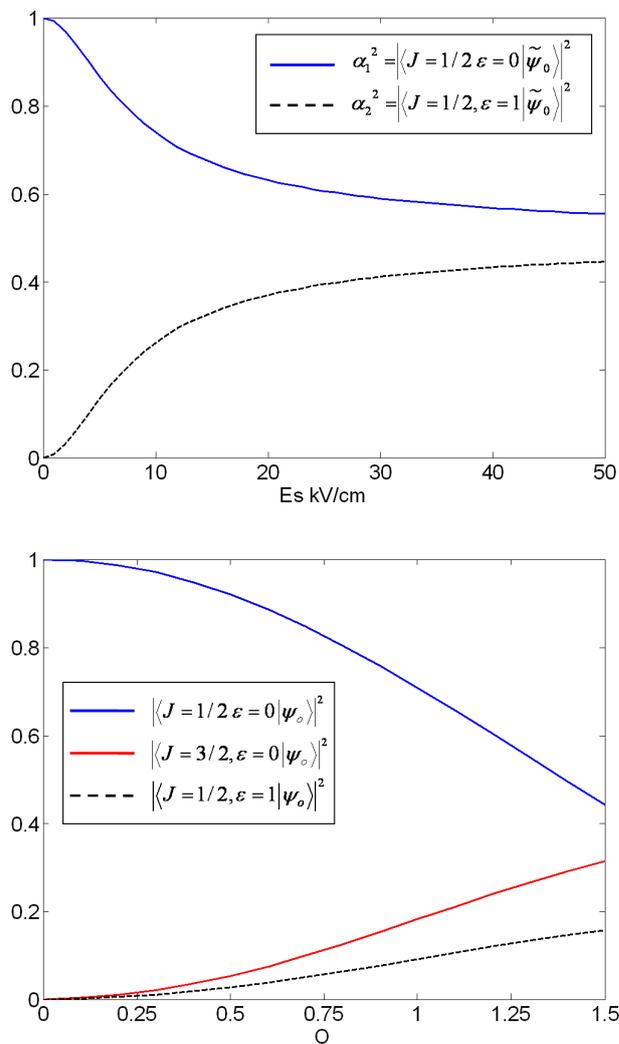


FIGURE 2.28 – Figure du haut : Population de l'état habillé correspondant à l'état initial $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}0\rangle$ en fonction du champ statique. Figure du bas : population de l'état ψ_O en fonction de O (voir texte ci-après).

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

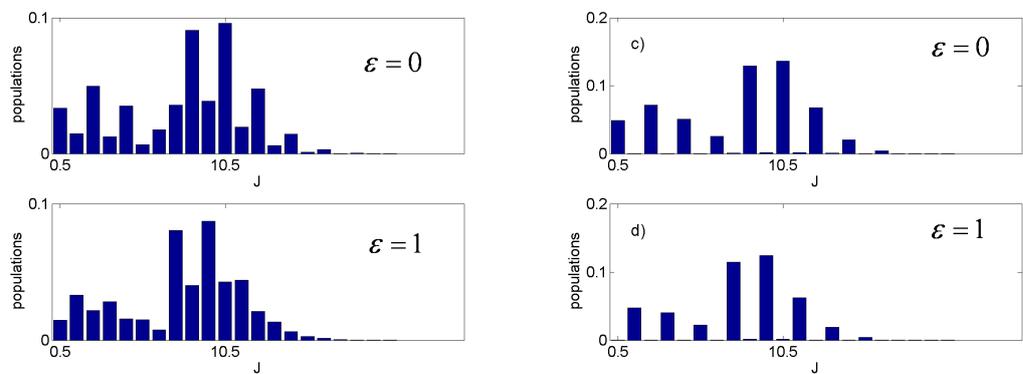


FIGURE 2.29 – Populations finales à la fin de l'impulsion dans les deux états $\varepsilon = 0$ (en haut) et $\varepsilon = 1$ (en bas) pour la stratégie Statique-Soudain (figure de gauche) et pour le procesus $\omega - 2\omega$ (figure de droite). Initialement seul le niveau ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2} - \frac{1}{2}0\rangle$ est peuplé.

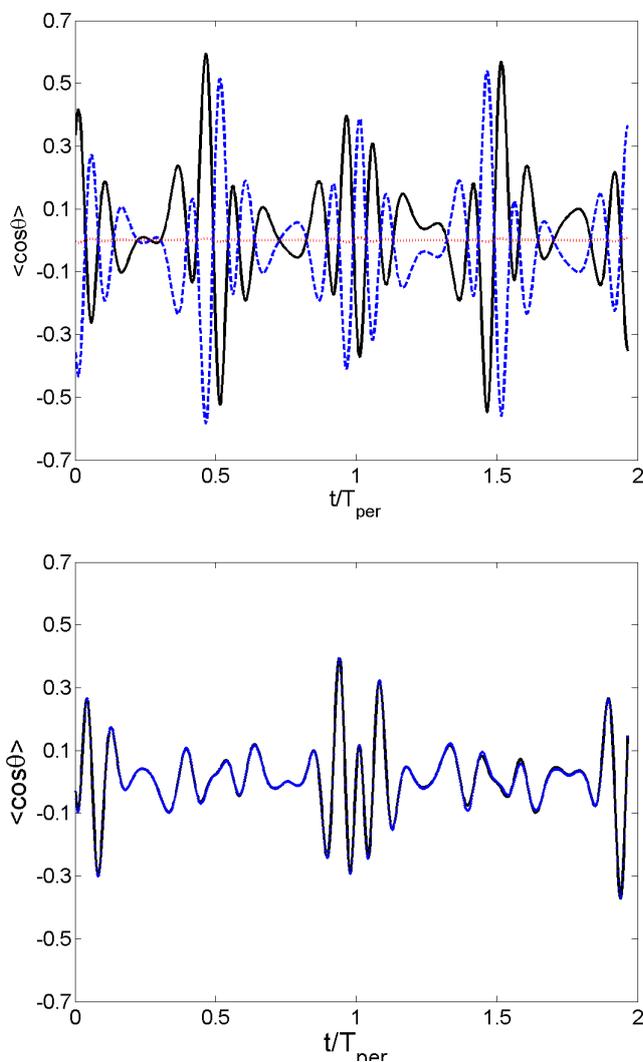


FIGURE 2.30 – Figure du bas : trace de $\cos\theta$ pour les deux états initiaux $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 1\rangle$ (en traits pleins noir) et pour l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}}J_0 = \frac{1}{2}M_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = 0\rangle$ (en traits-tillés bleu) après interaction avec le champ statique et l'impulsion soudaine. La moyenne résultante des deux traces est représentée en pointillés rouge. Figure du haut : Même chose mais pour une impulsion $\omega - 2w$ tel que $O = 4$ et pour $A(-12.4)$. Ici les 3 traces sont presque confondues.

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

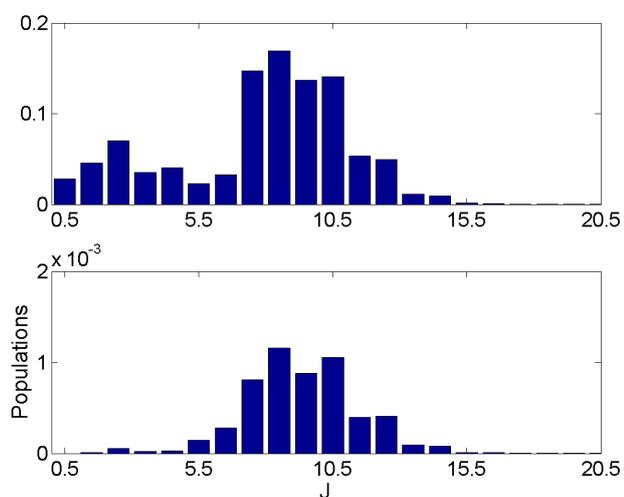


FIGURE 2.31 – Population après le champ dans l'état $\Psi_{JM\varepsilon}^{(1)}$ (Figure du haut) et $\Psi_{JM\varepsilon}^{(2)}$ (Figure du bas) pour une impulsion d'alignement d'intensité crête égale à 70 TW/cm^2 et de durée égale à 100 fs. Initialement seul l'état $|^2\Pi_{\frac{1}{2}} J_0 = \frac{1}{2} M_0 = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 = 0\rangle \equiv \Psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}0}^{(1)}$ est peuplé.

Annexes du chapitre 2

A.1 Hamiltonien d'interaction dans le repère du laboratoire

Le calcul de l'hamiltonien d'interaction à partir de la formule (2.6) nécessite la connaissance des éléments de matrices de α_{zz} et β_{zz} dans le repère du laboratoire. Pour cela nous allons d'abord introduire la matrice de passage du repère moléculaire tournant au repère du laboratoire. Un vecteur quelconque défini par ses coordonnées cartésiennes (X, Y, Z) dans le repère moléculaire peut être relié à son homologue dans le repère du laboratoire (x, y, z) par la matrice de rotation exprimée en fonction des angles d'euler tel que :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{xX} & C_{yX} & C_{zX} \\ C_{xY} & C_{yY} & C_{zY} \\ C_{xZ} & C_{yZ} & C_{zZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (75)$$

Les cosinus directeurs sont exprimés en fonction des angles d'euler θ, ϕ, χ :

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & \sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi & \sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \cos \theta \sin \chi + \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Un élément donné du tenseur de polarisabilité dans le repère du laboratoire s'écrit alors [39, 58] :

$$\alpha_{ij} = C_{i\alpha} C_{j\beta} \alpha_{\alpha\beta} \quad (76)$$

avec $i, j = x, y, z$ et $\alpha, \beta = X, Y, Z$

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

Le champ étant polarisé suivant l'axe z , seul l'élément α_{zz} nous intéresse ce qui donne :

$$\alpha_{zz} = C_{z\alpha}C_{z\beta}\alpha_{\alpha\beta}.$$

Le tenseur de polarisabilité est diagonal dans le repère moléculaire :

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta},$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}\alpha_{zz} &= C_{z\alpha}^2\alpha_{\alpha\alpha} \\ &= C_{zX}^2\alpha_{XX} + C_{zY}^2\alpha_{YY} + C_{zZ}^2\alpha_{ZZ}.\end{aligned}$$

En posant $\alpha_{XX} = \alpha_{YY} = \alpha_{\perp}$, et en utilisant la relation de fermeture $C_{zX}^2 + C_{zY}^2 + C_{zZ}^2 = 1$ on aboutit alors à :

$$\begin{aligned}\alpha_{zz} &= (1 - C_{zZ}^2)\alpha_{\perp} + C_{zZ}^2\alpha_{\parallel} \\ &= (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})C_{zZ}^2 + \alpha_{\perp}.\end{aligned}$$

Sachant que $C_{zZ} = \cos\theta$ et en posant $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel} = \Delta\alpha$ on aboutit finalement à :

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

De même pour le tenseur d'hyperpolarisabilité on a la relation suivante pour le passage du repère moléculaire tournant au repère du laboratoire :

$$\beta_{ijk} = C_{i\alpha}C_{j\beta}C_{k\gamma}\beta_{\alpha\beta\gamma}.$$

La composante suivant z s'écrit alors :

$$\beta_{zzz} = C_{z\alpha}C_{z\beta}C_{z\gamma}\beta_{\alpha\beta\gamma} \tag{77}$$

Les seuls éléments non nuls du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaires sont :

$$\begin{aligned}\beta_{XXZ} &= \beta_{XZX} = \beta_{ZXX} = \beta_1 \\ \beta_{YYZ} &= \beta_{YZY} = \beta_{ZYY} = \beta_2 \\ \beta_{ZZZ} &= \beta_{\parallel}\end{aligned}$$

CHAPITRE 2. ALIGNEMENT ET ORIENTATION DE MOLÉCULES LINÉAIRES

ce qui donne alors :

$$\begin{aligned}\beta_{zzz} &= 3 \sum_{\alpha=X,Y} C_{z\alpha} C_{z\alpha} C_{zZ} \beta_{\alpha\alpha Z} + C_{zZ}^3 \beta_{ZZZ} \\ &= 3C_{zX}^2 C_{zZ} \beta_1 + 3C_{zY}^2 C_{zZ} \beta_2 + C_{zZ}^3 \beta_{\parallel}.\end{aligned}$$

En remplaçant les cosinus directeurs par leurs expressions en fonction des angles d'euler on obtient alors :

$$\beta_{zzz} = 3 \cos^2 \chi \sin^2 \theta \cos \theta \beta_1 + 3 \sin^2 \chi \sin^2 \theta \cos \theta \beta_2 + \cos^3 \theta \beta_{\parallel}. \quad (78)$$

L'angle χ étant redondant pour une molécule linéaire on peut alors intégrer par rapport à ce dernier :

$$\int \cos^2 \chi d\chi = \int \sin^2 \chi d\chi = \frac{1}{2}, \quad (79)$$

l'équation précédente se réécrit alors :

$$\begin{aligned}\beta_{zzz} &= \frac{3}{2}(1 - \cos^2 \theta) \cos \theta \beta_1 + \frac{3}{2}(1 - \cos^2 \theta) \cos \theta \beta_2 + \cos^3 \theta \beta_{\parallel} \\ &= \frac{3}{2}(\beta_1 + \beta_2) \cos \theta + (\beta_{\parallel} - \frac{3}{2}(\beta_1 + \beta_2)) \cos^3 \theta.\end{aligned} \quad (80)$$

Et finalement en posant $\beta_{\perp} = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2)$ on obtient :

$$\beta_{zzz} = 3\beta_{\perp} \cos \theta + \cos^3 \theta (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}). \quad (81)$$

A.2 Éléments de matrice de $\cos \theta$, $\cos^2 \theta$, $\cos^3 \theta$:

Les éléments de matrices $\cos \theta$ dans la base des harmoniques sphériques $|JM\rangle$ sont donnés par [40] :

$$\langle J'M | \cos \theta | JM \rangle = a_{J,M} \delta_{J'J+1} \delta_{M,M'} + b_{JM} \delta_{J'J-1} \delta_{M,M'} \quad (82)$$

avec :

$$\begin{aligned}a_{J,M} &= \langle J+1 M_0 | \cos \theta | JM_0 \rangle = \sqrt{\frac{(J-M_0+1)(J+M_0+1)}{(2J+1)(2J+3)}} \\ b_{J,M} &= \langle J-1 M_0 | \cos \theta | JM_0 \rangle = a_{J-1,M}.\end{aligned}$$

En utilisant les équations précédentes on obtient pour les éléments de matrices de $\cos^2 \theta$:

$$\begin{aligned}\langle J' M' | \cos^2 \theta | JM \rangle &= \langle J', M' | \cos \theta \cos \theta | J M \rangle \\ &= \mathcal{A}_{JM} \delta_{J'J} \delta_{MM'} + \mathcal{B}_{JM} \delta_{J'J+2} \delta_{M,M'} + \mathcal{C}_{JM} \delta_{J'J-2} \delta_{MM'}\end{aligned} \quad (83)$$

2.4. CAS PARTICULIER D'UNE MOLÉCULE AVEC DEUX NIVEAUX
ÉLECTRONIQUES DÉGÉNÉRÉS : NO

avec :

$$\mathcal{A}_{JM} = a_{JM}^2 + a_{J-1M}^2 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)}$$

$$\mathcal{B}_{JM} = a_{JM}a_{J+1M} = \frac{1}{2J+3} \sqrt{\frac{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}{(2J+5)(2J+1)}}$$

$$\mathcal{C}_{JM} = a_{J-2M}a_{J-1M} = \mathcal{B}_{J-2M}.$$

Et de même on obtient pour les éléments de matrice de $\cos^3 \theta$:

$$\begin{aligned} \langle J'M' | \cos^3 \theta | J, M \rangle &= \langle J'M' | \cos \theta \cos^2 \theta | JM \rangle \\ &= \mathcal{F}_{JM} \delta_{J',J+1} \delta_{MM'} + \mathcal{G}_{JM} \delta_{J',J-1} \delta_{M,M'} \\ &\quad + \mathcal{I}_{JM} \delta_{J',J+3} \delta_{MM'} + \mathcal{J}_{JM} \delta_{J',J-3} \delta_{MM'} \end{aligned}$$

avec :

$$\mathcal{F}_{JM} = \mathcal{A}_{JM}a_{J,M} + \mathcal{B}_{JM}a_{J-1,M}$$

$$\mathcal{G}_{JM} = \mathcal{F}_{J-1M}$$

$$\mathcal{I}_{JM} = a_{J+2M} \mathcal{B}_{JM}$$

$$\mathcal{J}_{JM} = \mathcal{I}_{J-3M}$$

Chapitre 3

Alignement et orientation en présence d'une excitation rovibrationnelle

3.1 Hamiltonien rovibrationnel

L'hamiltonien rovibrationnel non perturbé d'une molécule linéaire peut s'écrire comme la somme d'une contribution vibrationnelle pure et d'une partie rotationnelle.

$$H_0 = H_v(R) + B(R)J^2 + D(R)J^4, \quad (3.1)$$

R étant une coordonnée vibrationnelle, par exemple la distance internucléaire pour une molécule diatomique. L'hamiltonien vibrationnel comporte une composante correspondant à l'énergie cinétique et une composante correspondant à l'énergie potentielle :

$$H_v(R) = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(R), \quad (3.2)$$

m étant la masse réduite de la molécule et \hat{P} l'opérateur impulsion. Pour la plupart des molécules diatomiques, le potentiel $V(R)$ peut être approché par un potentiel de Morse. Cette approximation qui peut être étendue aussi aux modes de vibration symétriques ou asymétriques d'une molécule triatomique linéaire comme CO_2 est bien meilleure que celle de l'oscillateur harmonique puisqu'elle inclut explicitement les effets d'anharmonicité des liaisons réelles ainsi que la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques

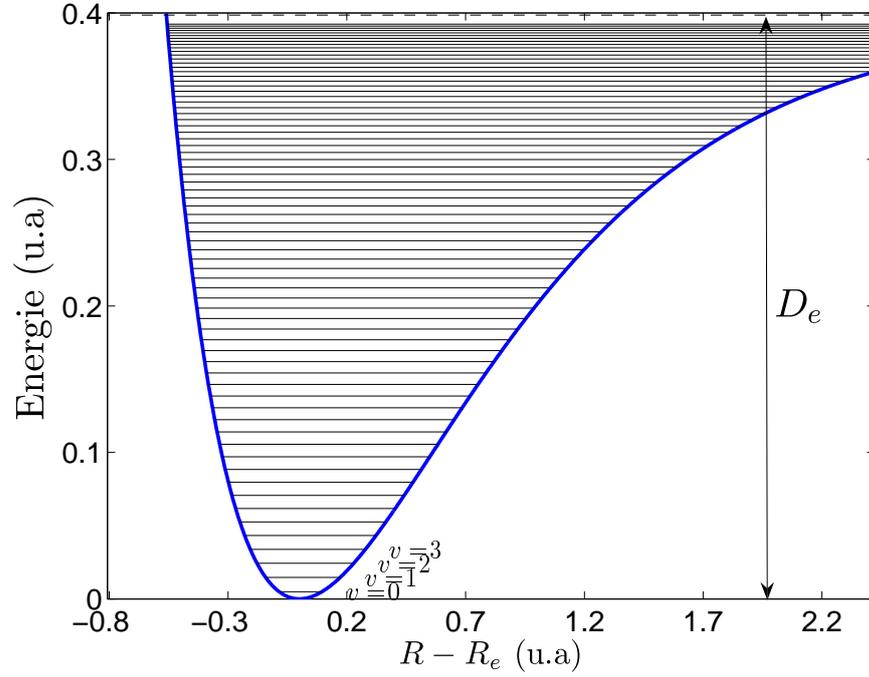


FIGURE 3.1 – Potentiel de Morse pour la molécule de CO en fonction de la distance internucléaire.

et les bandes de combinaison. Le potentiel de Morse peut s'exprimer sous la forme [59] :

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-\beta_e(R-R_e)}\right)^2, \quad (3.3)$$

R_e étant la distance d'équilibre. D_e représente le potentiel de dissociation¹ de la molécule et β_e est une constante contrôlant la largeur du potentiel. En prenant le premier ordre du développement limité de l'exponentielle, on peut déduire la constante de force k_e de l'oscillateur harmonique associé : $\beta_e = \sqrt{k_e/D_e}$. Les énergies propres de l'hamiltonien vibrationnel d'un potentiel de Morse sont bien connues et sont données par :

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (3.4)$$

où ω_e est l'énergie de transition de l'état fondamental vers le premier état excité et est donnée par : $\omega_e = \beta_e \sqrt{\frac{2D_e}{m}}$. La correction à l'ordre 2 à l'énergie

1. Ne pas confondre D_e qui représente le potentiel de dissociation avec D_v qui représente la constante de distorsion centrifuge

CHAPITRE 3. ALIGNEMENT ET ORIENTATION EN PRÉSENCE
D'UNE EXCITATION ROVIBRATIONNELLE

$\omega_{e\chi_e}$ peut être reliée à la fréquence de transition et au potentiel de dissociation de la molécule via la formule : $D_e = \omega_e^2/4\omega_{e\chi_e}$.

TABLE 3.1 – Paramètres moléculaires du potentiel de Morse

Molécule	$\omega_e(\text{cm}^{-1})(\text{u.a})$	$\omega_{e\chi_e}(\text{cm}^{-1})(\text{u.a})$	$D_e(\text{cm}^{-1})(\text{u.a})$	$\beta_e(\text{u.a})$
CO	2170, 21(0, 0099)	13, 461(6, 1310 ⁻⁵)	87471(0, 3986)	1, 24
HCl	2989, 74(0, 0136)	52, 05(2, 371610 ⁻⁴)	42932(0, 1956)	0, 971

Pour un champ électrique $\mathcal{E}(t)$ (enveloppe plus porteuse) l'hamiltonien d'interaction rovibrationnel se présente sous la même forme que celle de l'équation (2.28) à la différence que le moment permanent, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité dépendent alors de la coordonnée vibrationnelle R :

$$\begin{aligned}
 V_{int}(R, t) = & -\mu(R) \cos \theta \mathcal{E}(t) - \frac{1}{2}(\Delta\alpha(R) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}(R))\mathcal{E}(t)^2 \\
 & - \frac{1}{6}[(\beta_{\parallel}(R) - 3\beta_{\perp}(R)) \cos^3 \theta + 3\beta_{\perp} \cos \theta]\mathcal{E}(t)^3 \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

où R est une coordonnée vibrationnelle (la distance internucléaire pour une molécule diatomique). L'hamiltonien total dans la base propre $|v\rangle$ de H_v s'écrit alors en notation matricielle :

$$\begin{aligned}
 H_{vv'} = \langle v|H(R, t)|v'\rangle = & (E_v + B_v\mathbf{J}^2 + D_v\mathbf{J}^4)\delta_{vv'} - \mu_{vv'} \cos \theta \mathcal{E}(t) \\
 & - \frac{1}{2}(\Delta\alpha_{vv'} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp vv'})\mathcal{E}^2(t) \quad (3.6) \\
 & - \frac{1}{6}[(\beta_{\parallel vv'} - 3\beta_{\perp vv'}) \cos^3 \theta + 3\beta_{\perp vv'} \cos \theta]\mathcal{E}^3(t),
 \end{aligned}$$

où $\mu_{vv'}$ est par exemple l'élément de matrice $\langle v|\mu(R)|v'\rangle$. Le calcul de ces éléments de matrice dans la base propre du potentiel de Morse est obtenu en exprimant la dépendance de la polarisabilité sous la forme d'un polynôme en R tirés des résultats ab-initio des références [60, 61, 62]. Les éléments calculés pour les molécules de HCl et CO et pour les deux premiers niveaux vibrationnels sont donnés dans la table 3.2. Etant donné la littérature limitée concernant la dépendance de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité en fonction de la distance internucléaire, notre étude s'est limitée à trois molécules (HCl, CO, BCl).

3.2. EXCITATION BI-COULEUR $\omega - 2\omega$ QUASI-RÉSONANTE

A noter que dans l'expression (3.6), $\cos \theta$ est un opérateur n'agissant que sur la partie rotationnelle de la fonction d'onde, l'hamiltonien en notation matricielle dans la base rovibrationnelle $|vJM\rangle$ s'écrit alors : $H_{vv'JJ'MM'} = \langle vJM|H|v'J'M'\rangle = \langle JM|H_{vv'}|JM'\rangle$

TABLE 3.2 – Eléments de matrices du moment permanent de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité pour les molécules de HCl et de CO et pour les deux premiers niveaux vibrationnels dans la base du potentiel de Morse (les paramètres sont tirés de [59]). Les calculs sont basés sur les résultats ab-initio parus dans les références [60, 61, 62].

	<i>CO</i>	<i>HCl</i>
$\mu_{01}(u.a)$	0,0425	0,0274
$\Delta\alpha_{00}(u.a)$	3,7554	1,9568
$\Delta\alpha_{01}(u.a)$	-0,8904	1,1090
$\Delta\alpha_{11}(u.a)$	3,9698	2,613
$\beta_{\parallel 00}(u.a)$	29,8669	-10,9434
$\beta_{\parallel 01}(u.a)$	0,4848	-2,5088
$\beta_{\parallel 11}(u.a)$	29,6661	-11,6549
$\beta_{\perp 00}(u.a)$	8,3769	-0,5434
$\beta_{\perp 10}(u.a)$	0,1462	1,4598
$\beta_{\perp 11}(u.a)$	8,3268	0,1391

3.2 Excitation bi-couleur $\omega - 2\omega$ quasi-résonante

Dans cette section nous allons traiter le cas d'un champ bi-couleur $\omega - 2\omega$ tel que la fréquence harmonique est en quasi-résonance avec la transition vibrationnel du niveau fondamental $v = 0$ vers le niveau excité $v = 1$. Une première approche théorique dans ce sens a été réalisée par le groupe de Vrakking sur la molécule de NO considérée initialement dans un état fondamental préalablement sélectionné par un hexapole. Une autre étude dans ce sens [38] démontre la possibilité d'orienter une molécule polaire (HCN) par le biais de cette méthode. Dans les approches précédentes, le rôle de l'hyperpolarisabilité n'a pas été considéré. Dans cette étude nous incluons l'effet de

CHAPITRE 3. ALIGNEMENT ET ORIENTATION EN PRÉSENCE
D'UNE EXCITATION ROVIBRATIONNELLE

l'hyperpolarisabilité et nous effectuons une étude complète de l'alignement et de l'orientation en fonction de l'écart à la résonance (ce qui n'a pas été réalisé auparavant). Nous proposerons une interprétation de quelques propriétés intéressantes qui s'en dégagent par le biais d'un modèle effectif basé sur la théorie des perturbations.

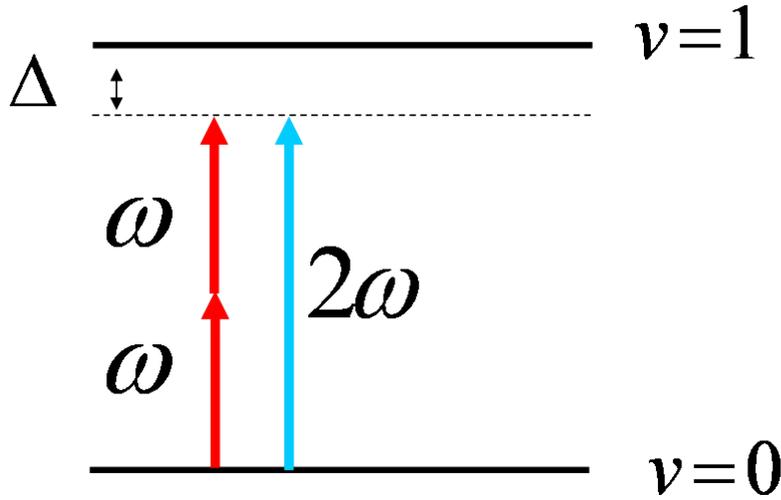


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du processus quasi-résonant $\omega - 2\omega$.

Hamiltonien RWA : En appliquant l'approximation de l'onde tournante RWA (Rotating Wave Approximation), on peut aboutir alors à l'hamiltonien effectif du système ne dépendant plus que de l'enveloppe des champs fondamentaux et harmoniques. L'approximation consiste à négliger les termes de l'hamiltonien d'interaction de pulsation différente de 2ω ainsi que les termes contra-propagatifs de pulsation 2ω (voir Annexe B.1). En ne tenant compte que des deux seuls premiers niveaux vibrationnels l'hamiltonien vibrationnel s'écrit en représentation interaction :

$$H(t) = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{00} & \tilde{H}_{01} \\ \tilde{H}_{01} & \tilde{H}_{11} + \Delta, \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Δ étant l'écart à la résonance $E_1 - E_0 - 2\omega$ (E_0 , E_1 sont respectivement les énergies vibrationnelles des états $v = 0$ et $v = 1$). Les éléments hors

3.3. RÉSULTATS DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

diagonaux s'expriment sous la forme :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{01} = \tilde{H}_{10} = & -\frac{1}{2}\mu_{01}\cos\theta\cos\phi E_{2\omega}(t) - \frac{1}{8}(\Delta\alpha_{01}\cos^2\theta + \alpha_{\perp 01})E_{\omega}^2(t) \quad (3.8) \\ & -\frac{1}{6}((\beta_{\parallel 01} - 3\beta_{\perp 01})\cos^3\theta + 3\beta_{\perp 01}\cos\theta)\cos\phi\left(\frac{3}{4}E_{\omega}^2(t)E_{2\omega}(t) + \frac{3}{8}E_{2\omega}^3(t)\right), \end{aligned}$$

E_{ω} , $E_{2\omega}$ étant les enveloppes temporelles des champs fondamentaux et harmoniques et ϕ la phase relative entre les deux. Par la suite nous poserons $\phi = 0$. Les éléments diagonaux sont donnés par :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{vv} = & B_v\mathbf{J}^2 + D_v\mathbf{J}^2 \\ & -\frac{1}{4}(\Delta\alpha_{vv}\cos^2\theta + \alpha_{\perp vv})(E_{\omega}^2(t) + E_{2\omega}^2(t)) \\ & -\frac{1}{8}((\beta_{\parallel vv} - 3\beta_{\perp vv})\cos^3\theta + 3\beta_{\perp vv}\cos\theta)\cos\phi E_{\omega}^2(t)E_{2\omega}(t) \end{aligned} \quad , \quad (3.9)$$

avec $v \in \{0, 1\}$. Dans les simulations numériques nous avons aussi pris en compte dans notre modèle la présence des niveaux vibrationnels supérieurs (jusqu'au niveau vibrationnel $v = 3$) mais leur contribution est peu importante et leur présence peut être négligée pour le présent problème.

3.3 Résultats des simulations numériques

Nous avons représenté sur la figure 3.3 le maximum de la valeur absolue $\langle \cos\theta \rangle$ et de $\langle \cos^2\theta \rangle$ ainsi que la population dans le niveau vibrationnel $v = 0$ en fonction de l'écart à la résonance pour la molécule de HCl (figure (b)) soumise à un champ bi-couleur gaussien de valeur d'éclairement crête totale $E_0^2 = \max(E_w^2 + E_{2w}^2)$ égale à 70 TW/cm² et à la température absolue de 10 K. L'enveloppe temporelle des deux harmoniques est considérée identique de durée à mi-hauteur égale à 100 fs. Le rapport des amplitudes des champs fondamental et harmonique est considéré égal à $\sqrt{2}$ (soit $\gamma = \sqrt{2/3}$ de l'équation (2.29)).

Les courbes montrent la présence de deux maxima pour l'orientation, l'un correspondant à un écart à la résonance positif et l'autre à un écart négatif. Non intuitivement, le maximum d'orientation pour $\Delta < 0$ est trouvé correspondre à un minimum d'alignement nous tenterons d'apporter une explication à ce phénomène dans la section suivante. Les deux maxima sont généralement asymétriques pour la plupart des molécules étudiées et ne correspondent pas à une situation de résonance exacte. L'écart à la résonance optimal trouvé pour HCl à 10 K est de l'ordre de $\Delta = -0.03(E_1 - E_0) \approx 10B$.

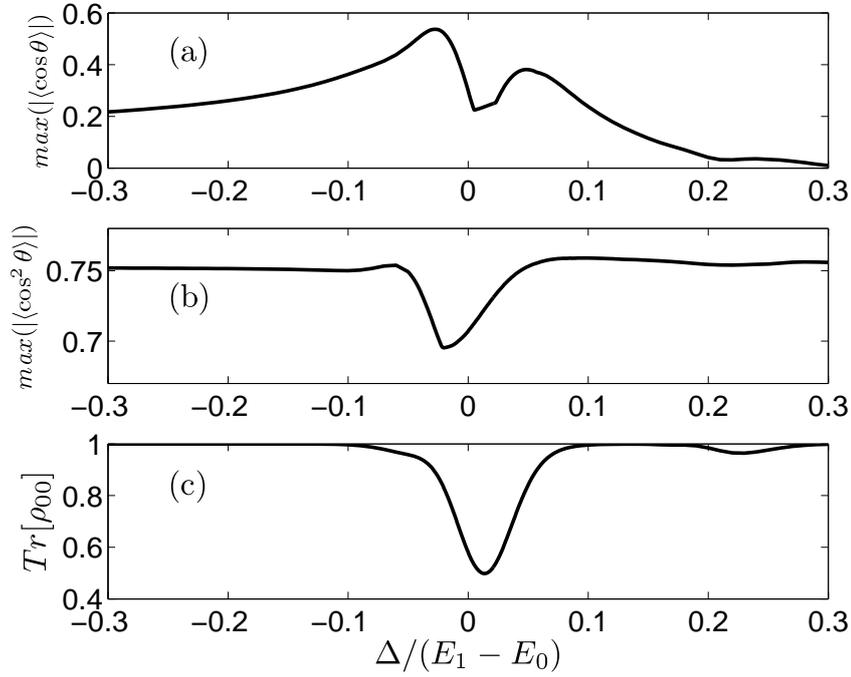


FIGURE 3.3 – Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ (figure (a)) et de $|\langle \cos^2 \theta \rangle|$ (figure (b)) ainsi que la population totale de l'état fondamental (figure (c)) en fonction de l'écart à la résonance pour HCl à la température de 10 K.

A ces fréquences optimales le moment de couplage reste relativement faible et la population après le passage de l'impulsion est localisée en grande partie dans le niveau vibrationnel fondamental. A titre d'exemple, La population totale de l'état excité après le champ est de l'ordre de 1 pour cent au maximum pour HCl à la température de 10 K et de 20 pour cent pour la molécule de CO. Nous avons représenté sur la figure 3.5 l'évolution temporelle des quatre premiers niveaux rotationnels en fonction du temps et pour l'écart à la résonance optimal correspondant au cas précédent. La température de 10 K pour HCl correspond à une température normalisée très basse ($T_{\text{norm}}=0,7 \text{ K/cm}^{-1}$) et quasiment seul le niveau rotationnel $J = 0$ est peuplé. Lors de l'interaction avec le champ électrique une partie de la population rotationnelle est transférée vers le niveau excité. Cette transition est en grande partie gouvernée par le terme μ_{01} et la population du niveau excité est composée de niveaux rotationnels de parité différente de celui du

3.3. RÉSULTATS DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES

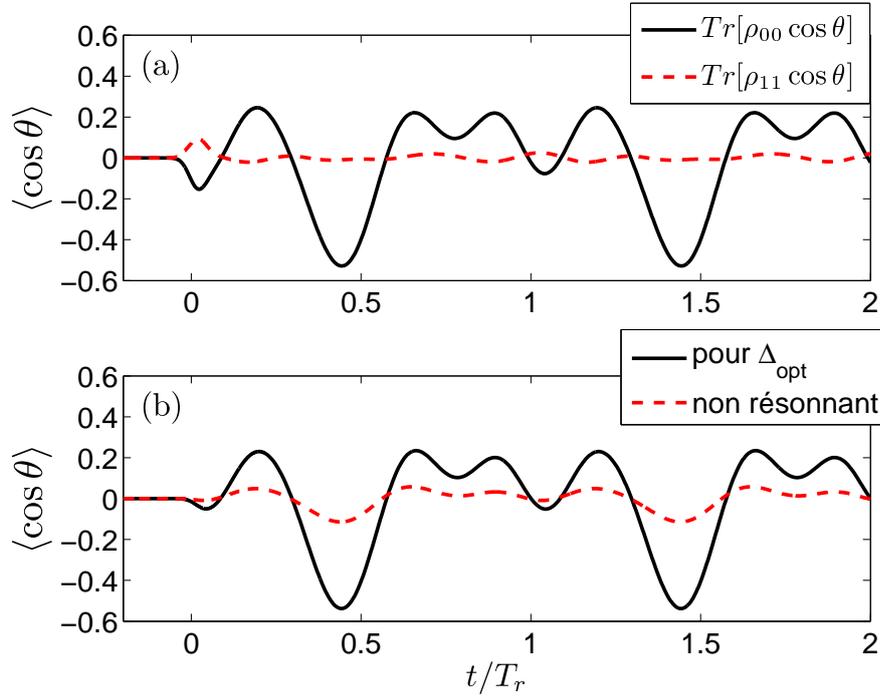


FIGURE 3.4 – Figure (a) : $\langle \cos \theta \rangle(t)$ pour HCl et à l'écart à la résonance optimal pour l'état vibrationnel $v = 0$ (traits pleins) et pour l'état $v = 1$ (en traits tirets). Figure (b) : $\langle \cos \theta \rangle(t)$ total pour HCl à Δ_{opt} (en traits pleins) et $\langle \cos \theta \rangle(t)$ correspondant au cas purement non résonnant (traits tirets).

niveau initial $J = 0$. Pour cette valeur d'écart à la résonance le comportement est quasi adiabatique par rapport à la dynamique vibrationnelle mais soudain vis à vis de la dynamique rotationnelle et une grande partie de la population de l'état excité relaxe alors après le passage du champ vers le niveau $v = 0$ (parce que connecté adiabatiquement à l'état habillé $v = 0$). Il se crée alors dans l'état fondamental $v = 0$ une superposition d'états pairs et impairs : les états rotationnels pairs excités ($J = 2, J = 4,$) étant majoritairement peuplés de par le terme de polarisabilité à partir du niveau $v = 0, J = 0$ et les états impairs provenant majoritairement de l'état excité $v = 1$. L'orientation dans le niveau fondamental résultante est alors bien plus importante que celle d'une interaction non résonante par le biais du terme d'hyperpolarisabilité (non résonant) seul. Comme on peut le constater sur la figure, la valeur maximale de $\langle \cos \theta \rangle$ obtenue est environ cinq fois plus importante que la valeur correspondant au cas purement non résonnant

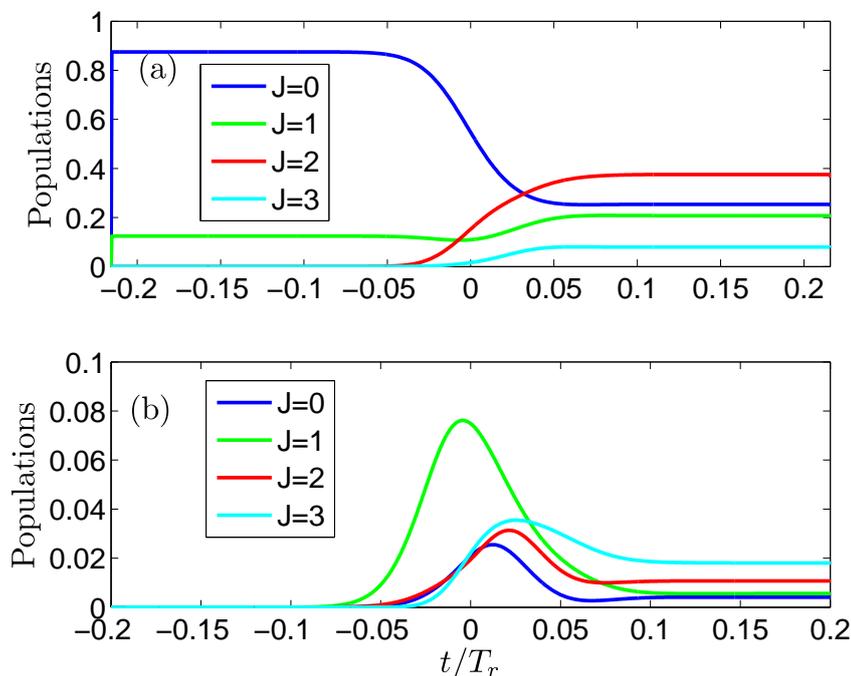


FIGURE 3.5 – Populations pour l'écart à la résonance optimal des quatre premiers niveaux rotationnels (voir légende) correspondant à $v = 0$ (Figure (a)) et à $v = 1$ (Figure (b)).

pour la même valeur d'éclairement crête voir (figure 3.4). Lorsque l'écart à la résonance est proche de la résonance (ou encore de l'écart entre les niveaux rotationnels) le caractère adiabatique de l'interaction est perdu et une partie de la population est transférée de façon permanente vers l'état $v = 1$ et le degré d'orientation trouvé est moindre. Si le terme du moment dipolaire semble jouer le rôle principal pour l'orientation par le biais de ce processus, l'ommission du terme d'hyperpolarisabilité peut par contre entraîner des erreurs négligeables notamment vis à vis de la symétrie par rapport à l'écart à la résonance (voir figure 3.6). Ainsi, par exemple pour la molécule de CO à 10 K le modèle sans hyperpolarisabilité prévoit une même orientation pour les deux maxima ($\Delta < 0$ et > 0) tandis que le modèle incluant l'hyperpolarisabilité montre un rapport de deux au moins en faveur de l'optimum négatif. A noter que la température de 10 K correspond à une température normalisée supérieure pour CO ($T_{\text{norm}} = 5 \text{ K/cm}^{-1}$) que pour HCl c'est pourquoi le degré d'orientation est bien plus faible. A plus basse température un

3.4. DU CAS NON RÉSONANT AU CAS RÉSONANT : UN MODÈLE EFFECTIF

degré similaire d'orientation est obtenu. L'écart optimum est relativement robuste avec la température et l'éclairement ce qui peut être intéressant pour une éventuelle réalisation expérimentale. Lorsque la température augmente, l'écart optimum se déplace légèrement en se rapprochant en valeur absolue du zéro (voir figure 3.7a). Cet effet est attribué au déplacement de la population rotationnelle avec la température vers les niveaux rotationnels élevés.

Pour des valeurs d'éclairement modérées, l'écart à la résonance optimal évolue peu avec l'éclairement crête et est situé du côté Δ négatif. Lorsqu'une première saturation de la valeur de $\langle \cos \theta \rangle$ avec l'éclairement ($I_0 > 90 \text{ TW/cm}^2$) est atteinte, l'écart optimum peut alors changer de signe dans des domaines d'éclairements particuliers (voir figures 3.7b et d).

3.4 Du cas non résonant au cas résonant : Un modèle effectif

Loin de la résonance et au premier ordre de la théorie des perturbation, la contribution des termes hors diagonaux aux termes diagonaux est de l'ordre de $-\tilde{H}_{01}^2/\Delta$. On peut alors faire la liaison entre le cas résonant et le cas non résonant et la molécule considérée dans l'état de base ($v = 0$) avec l'hamiltonien effectif suivant :

$$\tilde{H}_{eff} = B_0 J^2 - \mu_{eff} - \alpha_{eff} - \beta_{eff}, \quad (3.10)$$

tel que :

$$\begin{cases} \mu_{eff} = \frac{1}{8} \mu_{01} \frac{\alpha_{\perp 01}}{\Delta} E_{\omega}^2 E_{2\omega} \cos \theta \\ \alpha_{eff} = \frac{1}{4} (\Delta \alpha_{00} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 00}) (E_{\omega}^2 + E_{2\omega}^2) + \mu_{01}^2 \frac{\cos^2 \theta}{\Delta} \frac{E_{2\omega}^2}{4} \\ \beta_{eff} = \frac{1}{8} E_{\omega}^2 E_{2\omega} ((\beta_{\parallel 00} - 3\beta_{\perp 00}) \cos^3 \theta + 3\beta_{\perp 00} \cos \theta) + \frac{1}{8} \mu_{01} \frac{E_{\omega}^2 E_{2\omega}}{\Delta} \Delta \alpha_{01} \cos^3 \theta \end{cases}$$

Le modèle effectif ne permet pas de prédire la présence d'un optimum pour l'alignement et l'orientation puisque les paramètres effectifs (en $1/\Delta$) divergent lorsque l'écart à la résonance est trop proche de zéro, le modèle effectif n'étant pas valide dans cette zone ($|\Delta| \leq 0,05$). La présence de l'optimum est déterminée par la déplétion du niveau de base $v = 0$. Néanmoins comme on peut le constater sur la figure 3.8, le modèle effectif reproduit bien l'évolution de $\langle \cos \theta \rangle$ et de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ loin de la résonance et jusqu'à l'écart à résonance optimal.

CHAPITRE 3. ALIGNEMENT ET ORIENTATION EN PRÉSENCE
D'UNE EXCITATION ROVIBRATIONNELLE

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation, on peut recourir à l'approximation soudaine et identifier deux paramètres de l'approximation soudaine A_{eff} et O_{eff} comme étant la somme d'une contribution non résonante et d'une contribution résonante $A_{eff} = A_{NR} + A_{Res}/\Delta$ et $O_{eff} = O_{NR} + O_{Res}/\Delta$. A_{NR} et O_{NR} sont les paramètres de l'approximation soudaine pour le cas non résonant définis précédemment. Pour un champ bicolore de même enveloppe temporelle $\Lambda(t)$ (en champ) pour les impulsions fondamentales et harmoniques d'amplitude maximale E_0 et pour un rapport γ entre le champ fondamental et harmonique (voir (2.29)), ces quantités s'écrivent :

$$A_{NR} = \frac{1}{4}\Delta\alpha \int_{-\infty}^{\infty} (E_{\omega}^2(\frac{\tau}{B}) + E_{2\omega}^2(\frac{\tau}{B}))d\tau = \frac{1}{4B}\Delta\alpha_{00}E_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda^2(t')dt'$$

$$O_{NR} = \frac{3}{32}(\beta_{\parallel 00} + \beta_{\perp 00}) \int_{-\infty}^{\infty} (E_{\omega}^2(\frac{\tau}{B})E_{2\omega}(\frac{\tau}{B}))d\tau$$

$$= \frac{3}{32B}\gamma\sqrt{1-\gamma^2}(\beta_{\parallel 00} + \beta_{\perp 00})E_0^3 \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda^3(t')dt'$$

où dans (3.11) l'on a posé $t' = \frac{\tau}{B}$. Les contributions résonantes déduites de l'équation (3.11) s'écrivent alors :

$$A_{res} = -\mu_{01}^2 \int_{-\infty}^{\infty} E_{2\omega}^2(\frac{\tau}{B})d\tau = -\frac{\mu_{01}^2(1-\gamma^2)E_0^2}{B} \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda(t')dt'$$

$$O_{res} = -\mu_{01}^2 \int_{-\infty}^{\infty} E_{2\omega}^2(\frac{\tau}{B})d\tau = -\frac{1}{8B}\mu_{01}(\Delta\alpha_{01} + \alpha_{\perp 01})\gamma\sqrt{1-\gamma^2}E_0^3 \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda^3(t')dt'$$

Les paramètres A_{eff} et O_{eff} s'annulent donc pour les deux valeurs seuils d'écart à la résonance : $\Delta_a = -\frac{A_{res}}{A_{NR}} = -\frac{(1-\gamma^2)\mu_{01}}{\Delta\alpha_{00}}$ et $\Delta_o = -\frac{O_{res}}{O_{NR}} = -\frac{4}{3}\frac{\mu_{01}(\Delta\alpha_{01} + \alpha_{\perp 01})}{\beta_{\parallel 00} + \beta_{\perp 00}}$ respectivement. Ces valeurs constituent des valeurs seuils à partir de laquelle le terme résonant l'emporte sur le terme non résonant.

Le terme A_{Res} est toujours négatif et A_{NR} l'est aussi pour CO et HCL et pour toute molécule plus polarisable suivant l'axe internucléaire ($\Delta\alpha_{00} > 0$) que suivant les deux autres axes ce qui constitue la majorité des molécules à l'exception de quelques unes comme LiH par exemple. Pour $\Delta < 0$ les deux termes d'alignement s'opposent donc et la valeur absolue de $|A_{eff}|$ diminue par rapport à la valeur hors résonance. C'est l'opposé en ce qui concerne l'orientation, les deux paramètres résonants et non résonants O_{NR} et O_{Res} sont de signes opposés et ces deux contributions s'ajoutent pour $\Delta < 0$ et

3.4. DU CAS NON RÉSONANT AU CAS RÉSONANT : UN MODÈLE EFFECTIF

s'opposent pour $\Delta > 0$. Lorsque $|\Delta|$ se rapproche de zéro, la valeur $|A_{eff}|$ diminue donc par rapport à sa valeur hors résonance pour $\Delta < 0$ tandis que la valeur absolue de $|O_{eff}|$ augmente. L'observable $\langle \cos^2 \theta \rangle$ diminue alors dans cette région tandis que l'observable $\langle \cos \theta \rangle$ augmente. Le paramètre $|O_{eff}|$ contribue aussi à l'alignement mais cette contribution étant un effet du second ordre ($e^{iO \cos \theta} = 1 + iO \cos \theta - (1/2)O^2 \cos^2 \theta$) affecte peu la valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ tant que la valeur de O reste modeste ($O < 1$). Le modèle effectif prévoit une annulation du terme $|A_{eff}|$ pour une valeur de $\Delta/(E_1 - E_0) = -0,01$ et $-0,017$ pour HCl et CO respectivement. Ces valeurs sont trouvées proches du minimum d'alignement mais ces valeurs étant trop proches de la résonance elles sont a priori peu fiables (le modèle effectif étant valable jusqu'à $|\Delta|/(E_1 - E_0) = 0,05$ environ). En ce qui concerne l'orientation, le modèle effectif prévoit une orientation plus importante du côté de $\Delta < 0$ puisque les termes résonants et non résonants s'ajoutent que du côté $\Delta > 0$ où ces termes s'opposent. C'est ce qui explique la différence entre le modèle avec et sans hyperpolarisabilité des figures 3.6. La valeur pour laquelle $|O_{eff}|$ s'annule (et donc l'orientation) sont trouvées égales à $\Delta_o/(E_1 - E_0) = 0,32$ et $\Delta_o/(E_1 - E_0) = 0,12$ pour HCl et pour CO. Ces valeurs sont suffisamment loin de la résonance pour que le modèle effectif soit valide dans cette région et les valeurs trouvées pour HCl et pour CO de par les simulations numériques ne diffèrent que de quelques pourcents au maximum par rapport à ces valeurs (0,31 et 0,14 respectivement).

En résumé donc le modèle effectif ne permet pas de prédire la présence d'un optimum pour l'orientation mais permet d'expliquer la décroissance de l'alignement dans la région $\Delta < 0$ et l'augmentation de l'orientation lorsque Δ se rapproche de zéro loin de l'optimum. Il permet aussi d'expliquer l'asymétrie de l'orientation obtenue dans la région $\Delta < 0$ et $\Delta > 0$ pour des intensités modérées.

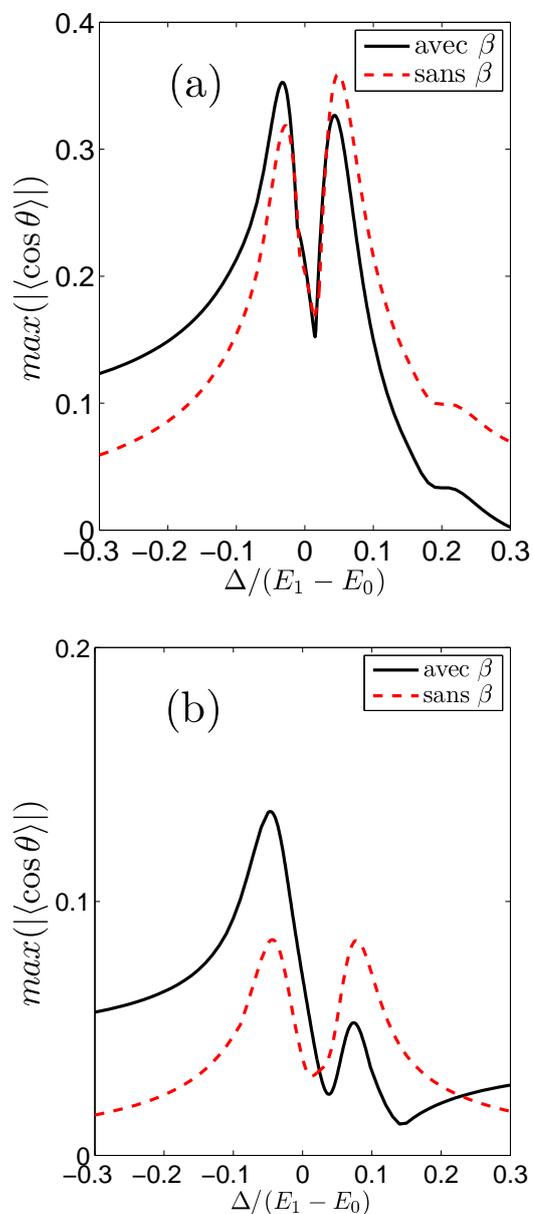


FIGURE 3.6 – Comparaison entre la trace obtenue en incluant l'effet de l'hyperpolarisabilité dans les calculs (traits pleins) et sans cette contribution (traits tirets). Les simulations ont été effectuées pour un champ bi-couleur gaussien de largeur à mi-hauteur en intensité égale à 50 TW/cm^2 et de largeur à mi-hauteur égale à 100 fs et à la température de 10 K pour les molécules de HCl (Figure a) et de CO (Figure b).

3.4. DU CAS NON RÉSONANT AU CAS RÉSONANT : UN MODÈLE EFFECTIF

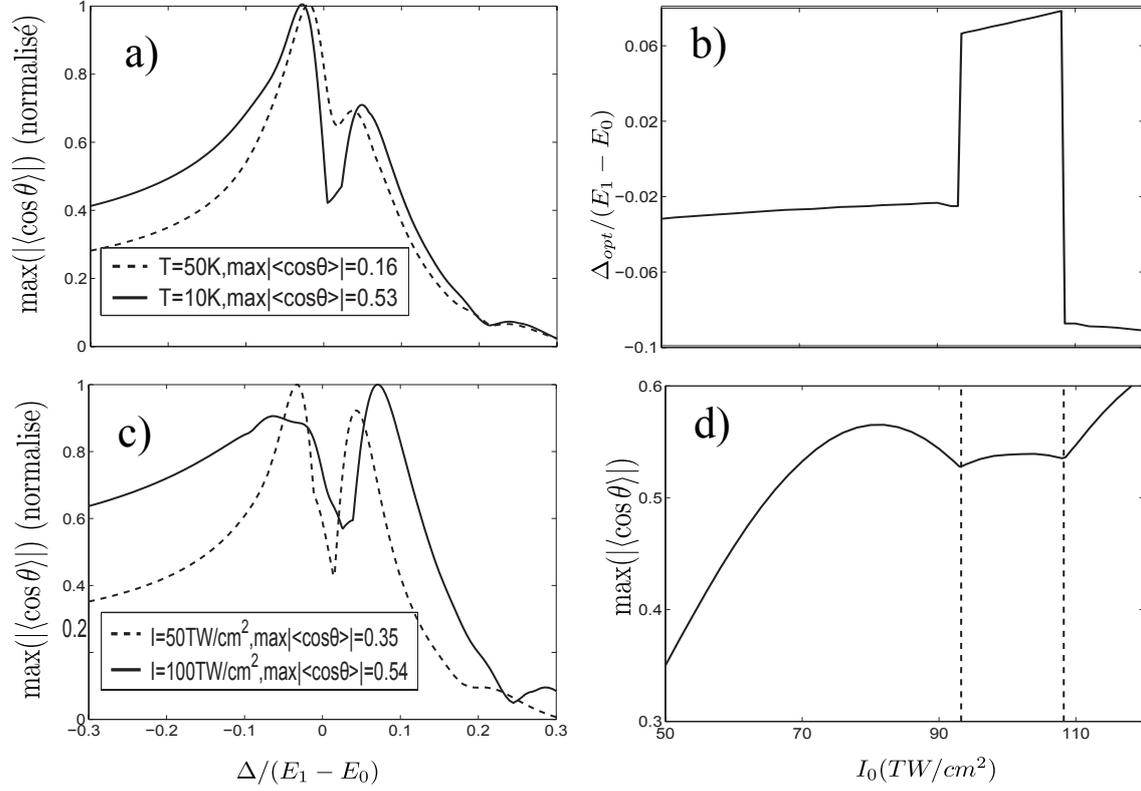


FIGURE 3.7 – Figure (a) : Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ en fonction de l'écart à la résonance pour deux températures différentes $T=10\text{ K}$ (traits pleins) et $T=50\text{ K}$ (tirets) et pour une valeur d'éclairement crête $E_0^2 = 70\text{ TW/cm}^2$. Les traces ont été normalisées afin de faciliter la comparaison entre les deux. Figure (b) : Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ (normalisé) à la température de 10 K en fonction de l'écart à la résonance pour deux valeurs d'éclairement crête $E_0^2 = 50\text{ TW/cm}^2$ $E_0^2 = 100\text{ TW/cm}^2$. Figure (c) : Evolution de l'écart à la résonance optimum en fonction de l'éclairement crête. Figure (d) : Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ en fonction de l'éclairement crête à la température de 10 K .

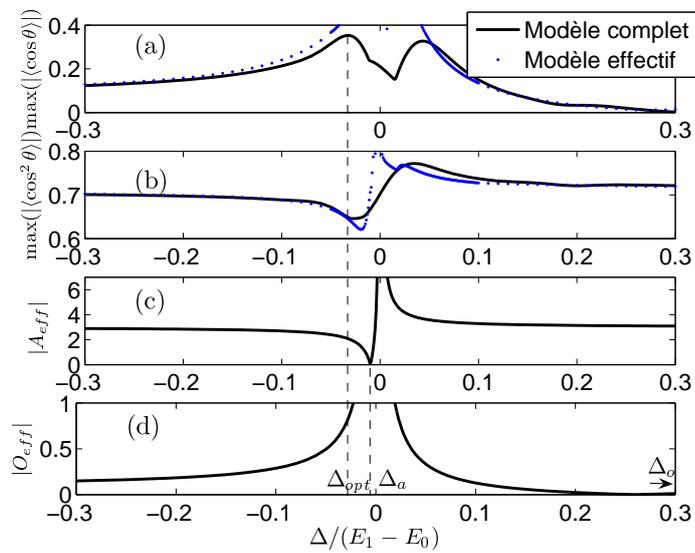


FIGURE 3.8 – Maximum de $|\langle \cos \theta \rangle|$ (figure(a)) et de $|\langle \cos^2 \theta \rangle|$ (figure(b)) en fonction de l'écart à la résonance pour HCl à la température de 10 K et pour une valeur d'éclairement crête $E_0^2 = 50 \text{ TW/cm}^2$ (traits pleins). La trace obtenue avec le modèle effectif est affichée en point-tillés. Figure (c) et (d) : Evolution des paramètres $|A_{eff}|$ et $|O_{eff}|$ respectivement en fonction de l'écart à la résonance.

*3.4. DU CAS NON RÉSONANT AU CAS RÉSONANT : UN MODÈLE
EFFECTIF*

Annexes du chapitre 3

B.1 Hamiltonien d'interaction dans le cadre de l'approximation des ondes tournantes RWA

Nous allons dériver dans cette section l'hamiltonien d'interaction RWA de l'équation. Séparons pour commencer l'hamiltonien d'interaction en termes correspondant au moment permanent, à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité :

$$V_{int} = V_{\mu} + V_{\alpha} + V_{\beta} \quad (3.11)$$

avec :

$$V_{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{01}\mathcal{E}(t) \cos \theta \\ -\mu_{01}\mathcal{E}(t) \cos \theta & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Le champ électrique total (Enveloppe + porteuse) s'écrit :

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2}(E_{\omega}(t)e^{i\omega t} + E_{\omega}(t)e^{-i\omega t}) + \frac{1}{2}(E_{2\omega}(t)e^{i(2\omega t+\phi)} + E_{2\omega}(t)e^{-i(2\omega t+\phi)}).$$

L'approximation de l'onde tournante (RWA) consiste à négliger les termes d'oscillations rapides c'est à dire les termes contra-propagatifs de pulsation 2ω ainsi que tous les termes de pulsation ω . On a alors :

$$V_{\mu}^{RWA} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\mu_{01} \cos \theta E_{2\omega}(t)e^{2i\omega t+\phi} \\ -\frac{1}{2}\mu_{01} \cos \theta E_{2\omega}(t)e^{-(2i\omega t+\phi)} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Pour le terme de polarisabilité, on a :

$$V_{\alpha} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\Delta\alpha_{00} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 00})\mathcal{E}^2(t) & (\Delta\alpha_{01} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 01})\mathcal{E}^2(t) \\ (\Delta\alpha_{10} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 10})\mathcal{E}^2(t) & (\Delta\alpha_{11} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 11})\mathcal{E}^2(t) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^2(t) &= \left\{ \frac{1}{2}(E_{\omega}(t)e^{i\omega t} + E_{\omega}(t)e^{-i\omega t}) + \frac{1}{2}(E_{2\omega}(t)e^{2i\omega t+\phi} + E_{2\omega}(t)e^{-2i\omega t-\phi}) \right\}^2 \\ &= \frac{1}{4}(E_{\omega}^2(t)e^{2i\omega t} + E_{\omega}^2(t)e^{-2i\omega t}) + \frac{1}{2}(E_{\omega}^2(t) + E_{2\omega}^2(t)) + \text{termes négligés} \end{aligned}$$

3.4. DU CAS NON RÉSONANT AU CAS RÉSONANT : UN MODÈLE EFFECTIF

Dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante, seuls les termes de pulsation $2\omega t$ (non contra-propagatifs) contribuent aux éléments hors diagonaux tandis que les termes statiques contribuent aux termes diagonaux.

On trouve alors que la matrice V_α^{RWA} est donnée par :

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{4}(\Delta\alpha_{00} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 00})(E_\omega^2(t) + E_{2\omega}^2(t)) & \frac{1}{8}(\Delta\alpha_{01} \cos^2 \theta \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 01})E_\omega^2(t)e^{2i\omega t} \\ -\frac{1}{8}(\Delta\alpha_{10} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 10})E_\omega^2(t)e^{-2i\omega t} & -\frac{1}{4}(\Delta\alpha_{11} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp 11})(E_\omega^2(t) + E_{2\omega}^2(t)) \end{pmatrix}$$

Pour le terme d'hyperpolarisabilité on a :

$$V_\beta = \begin{pmatrix} \beta_{00}\mathcal{E}^3(t) & \beta_{01}\mathcal{E}^3(t) \\ \beta_{10}\mathcal{E}^3(t) & \beta_{11}\mathcal{E}^3(t) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

avec $\beta_{vv'} = -\frac{1}{6}(\beta_{\parallel vv'} - 3\beta_{\perp vv'}) \cos^3 \theta + 3\beta_{\perp vv'} \cos \theta$ et

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^3(t) &= \left\{ \frac{1}{2}(E_\omega(t)e^{i\omega t} + E_\omega(t)e^{-i\omega t}) + \frac{1}{2}(E_{2\omega}(t)e^{2i\omega t+\phi} + E_{2\omega}(t)e^{-i(2\omega t-\phi)}) \right\}^3 \\ &= \left(\frac{3}{8}E_{2\omega}^3 + \frac{3}{4}E_{2\omega}E_\omega^2 \right) (e^{-i2\omega t-\phi} + e^{-i(2\omega t+\phi)}) + \frac{3}{4}E_{2\omega}E_\omega^2 (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) + \dots \end{aligned}$$

L'hamiltonien RWA s'écrit alors :

$$V_\beta^{RWA} = \begin{pmatrix} \beta_{00}(\frac{3}{8}E_\omega^2(e^{i\phi} + e^{-i\phi})) & \beta_{01}(\frac{3}{8}E_{2\omega}^3 + \frac{3}{4}E_{2\omega}E_\omega^2)(e^{i2\omega t+\phi}) \\ \beta_{10}(\frac{3}{8}E_{2\omega}^3 + \frac{3}{4}E_{2\omega}E_\omega^2)(e^{-i(2\omega t+\phi)}) & \beta_{11}\frac{3}{8}E_\omega^2(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \end{pmatrix}$$

On peut s'affranchir des oscillations rapides de la porteuse en passant en représentation interaction :

$$V_{int}^{RWA} = R^+(H_0 + V_\mu^{RWA} + V_\alpha^{RWA} + V_\beta^{RWA})R, \quad (3.16)$$

H_0 étant l'hamiltonien non perturbé et R la matrice unitaire :

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{2i\omega t} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

On obtient alors l'hamiltonien demandé.

Chapitre 4

Techniques expérimentales de mesure de l'alignement et de l'orientation

Les techniques de détection de l'alignement sont nombreuses et variées. Elles sont la plupart du temps de type pompe-sonde. Une première impulsion dite pompe excite le milieu et crée un alignement et une deuxième impulsion dite sonde vient sonder le milieu avec un retard τ variable par rapport à l'impulsion pompe. On peut les classer en deux groupes : Les techniques de photofragmentation dites intrusives et les techniques optiques ou non intrusives. Les techniques de photo-fragmentation consistent à dissocier la molécule en fragments ioniques et à mesurer la distribution spatiale de ces fragments à l'aide d'un spectromètre de masse couplée à une technique d'imagerie (caméra CCD). Ces techniques sont dites intrusives car l'échantillon dont on veut mesurer l'alignement ou l'orientation est complètement détruit après la mesure. Ces techniques nécessitent une impulsion sonde relativement intense ($> 100 \text{ TW/cm}^2$) afin d'ioniser et de dissocier le milieu préalablement excité par une première impulsion moins intense dite pompe qui sert à aligner le milieu.

Les techniques de détection optiques reposent la plupart du temps sur la dépendance de la susceptibilité linéaire (indice de réfraction) ou non linéaire (Génération d'harmoniques) du milieu vis-à-vis de l'alignement ou de l'orientation. D'autres techniques reposent sur une mesure spectrale. Dans le cas des techniques optiques, l'impulsion sonde généralement est moins intense

que l'impulsion pompe afin de ne pas perturber la mesure et l'échantillon est ainsi préservé. Notre laboratoire a contribué au développement et à la mise en place de principalement trois types de mesures optiques toutes basées sur la dépendance de l'indice de réfraction vis-à-vis de l'alignement :

- La technique de défocalisation croisée ou "cross defocusing" : Elle est basée sur la dépendance spatiale de l'indice de réfraction. Le profil spatial (gaussien) de l'impulsion pompe étant plus intense au centre de l'impulsion qu'à la périphérie crée un gradient d'indice spatial équivalent à une lentille de très longue focale ou lentille Kerr. Un pic d'alignement correspond à une différence d'indice Δn positive entre le centre du faisceau et la périphérie. Lorsque la lentille est convergente le faisceau sonde est focalisé tandis que c'est l'inverse sur un pic de délocalisation qui se produit lorsque la lentille est divergente. La mesure de l'intensité du champ sonde qui passe à travers un coronographe permet alors de mesurer l'alignement du milieu.
- La technique de mélange dégénéré à 4 ondes [63, 64, 65] : Cette technique nécessite trois impulsions. Deux impulsions pompes intenses synchrones et de même valeurs d'éclairement de vecteurs d'ondes \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 se croisent avec un petit angle et créent un réseau spatial d'indice. Une impulsion sonde se propageant dans la direction \mathbf{k}_3 est alors diffractée dans la direction $k_s = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$ suivant la direction de l'accord de phase. L'indice étant modulé par la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$, la mesure de l'onde diffractée en fonction du délai pompe sonde permet de mesurer la dépendance temporelle de l'alignement.
- La technique de polarisation connue encore sous le nom de RIPS Raman Induced Polarisation Spectroscopy : Elle consiste à mesurer la dépolarisation (biréfringence) d'une impulsion sonde d'un milieu devenu biréfringent après le passage d'une première impulsion pompe intense. Cette technique contrairement à la technique de défocalisation croisée est insensible à la variation d'indice due au plasma, elle donc plus adaptée à une mesure de l'alignement à des valeurs d'éclairement élevées. Sa mise en oeuvre et l'interprétation des résultats sont donc plus simples que la méthode de mélange dégénéré. C'est la raison pour laquelle j'ai au cours de ma thèse préféré son utilisation pour la détection de l'alignement.

J'exposerai dans les prochains paragraphes son principe ainsi que le schéma

expérimental utilisé. Une variante de ce dispositif permettant une mesure 2D de l'alignement que nous avons développée au laboratoire sera exposée dans la section suivante. Contrairement aux chapitres précédents les unités SI seront utilisées ici. Ces unités sont en effet plus familières aux expérimentateurs que les unités atomiques.

4.1 Technique de polarisation résolue en temps ou 1D

4.1.1 Principe de la technique

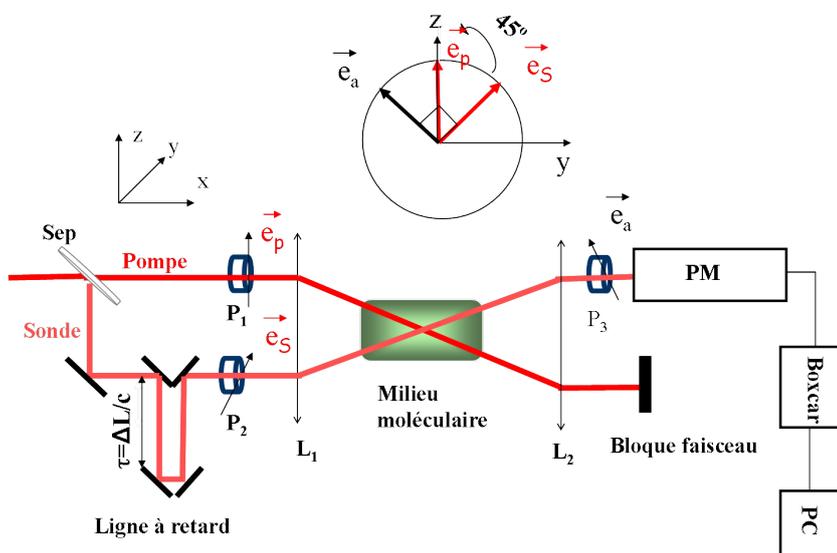


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de la technique de mesure monocoup utilisée. L_p , L_1 , L_2 : lentilles. P_1 , P_2 : Polariseurs. A : Analyseur ou polariseur croisé. CC : ligne à retard motorisée. Sep : séparatrice.

Le dispositif de mesure par la technique de polarisation est exposé sur figure 4.1. Une lame séparatrice permet de séparer un faisceau initial en deux faisceaux. Le faisceau transmis (ou pompe) polarisé suivant la direction z (à l'aide du polariseur P_1) est utilisé pour aligner le milieu. Le faisceau réfléchi appelé sonde d'intensité bien inférieure à la première est retardé d'un délai τ_s variable par rapport au premier. Le délai temporel est généralement ajusté par l'intermédiaire d'une ligne à retard composée d'un coin de cube

4.1. TECHNIQUE DE POLARISATION RÉVOLUE EN TEMPS OU 1D

et d'une plateforme motorisée. Les polarisations des impulsions pompes et sondes sont considérées linéaires avec un angle de 45 degrés entre elles, cette configuration étant celle qui assure le maximum de signal. Les deux faisceaux sont focalisés à l'aide d'une lentille de courte focale et se croisent avec un léger angle dans le milieu moléculaire, l'impulsion pompe est ensuite bloquée tandis que l'impulsion sonde passe à travers un polariseur croisé (ou analyseur) à 90 degrés par rapport à sa polarisation initiale. Lorsque le milieu est isotrope (en l'absence de l'impulsion pompe), aucun signal n'est détecté. Après le passage de l'impulsion pompe qui produit un alignement dans le milieu, ce dernier devient légèrement biréfringent et un champ signal est alors transmis à travers l'analyseur. En considérant une impulsion sonde d'enveloppe temporelle $E_s(t - \tau_s)$ le champ signal peut s'écrire :

$$E_{signal}(t) \propto i\Delta n_{xy}(t)E_s(t - \tau_s) \quad (4.1)$$

Δn_{xy} étant la la différence d'indice entre les axes x et y du laboratoire. Cette formule est valable pour des petites variations d'indices qui dans notre cas sont de l'ordre de 10^{-6} . La différence d'indice Δn_{xy} peut être reliée à la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$ par :

$$\Delta n_{xy}(t) = n_{xx} - n_{yy} = \frac{3N\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle(t) - \frac{1}{3} \right), \quad (4.2)$$

N étant le nombre d'atomes par cm^3 , $\Delta\alpha$ l'anisotropie de polarisabilité, n_0 l'indice linéaire du milieu et ϵ_0 la perméabilité du vide. Le signal est détecté par un photo-multiplicateur dont le temps de réponse est grand (de l'ordre de la ns) par rapport à la durée de l'impulsion pompe. L'intensité signal détectée par le photo-multiplicateur peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} I_{signal}(\tau_s) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} |E_{signal}|^2(t) dt \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)^2(t) E_s^2(t - \tau_s) dt. \end{aligned} \quad (4.3)$$

L'expression peut s'écrire encore sous la forme d'un produit de convolution :

$$I_{signal}(\tau_s) \propto \left[E_s^2(t) \otimes \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right)(t) \right]_{t=\tau_s}. \quad (4.4)$$

Une telle détection est dite homodyne car elle dépend du carré de la valeur moyenne $(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})$. En pratique il existe toujours une biréfringence résiduelle causée par les différentes optiques que traversent l'impulsion sonde et

CHAPITRE 4. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE L'ALIGNEMENT ET DE L'ORIENTATION

le signal effectivement détecté peut s'écrire :

$$I_{signal}(\tau_s) \propto \left[E_s^2(t) \otimes (\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} + C)(t) \right]_{t=\tau_s} \quad (4.5)$$

où C est une constante communément appelée oscillateur local. La biréfringence résiduelle peut être volontairement ajoutée en exerçant une contrainte sur une lame de verre afin d'obtenir un signal dit hétérodyne proportionnel à la valeur moyenne de $\cos^2 \theta - \frac{1}{3}$.

4.1.2 Interprétation des résultats

L'expression du signal de l'expression 4.4 ne prend pas en compte le profil spatial des impulsions pompes et sondes ainsi que l'angle de croisement. Afin de comparer le signal expérimental avec le signal théorique obtenu par résolution de l'équation de Schrödinger, il faut intégrer le volume de recouvrement des impulsions pompes et sondes par un calcul similaire à celui qui sera effectué dans la section suivante. Pour des valeurs d'éclairiments modérées et pour un angle de croisement faible (< 4 degrés) l'alignement moyen résultant de l'effet de volume correspond à un facteur d'échelle près à un éclairiment moyen $I_{moy} \approx I_{cr}/1.88$. I_{cr} est la valeur d'éclairiment crête estimée à partir de la mesure de l'énergie et du rayon de ceinture de l'impulsion pompe. Le profil temporel des impulsions pompe et sonde est considéré gaussien de largeur à mi-hauteur en intensité égale à 100 fs environ. La figure 4.2 montre la trace obtenue dans l'air et à température ambiante par la technique de polarisation, l'intensité effective obtenue à partir de l'ajustement est d'environ 42 TW/cm². L'air est principalement composé de dioxygène et de diazote avec pour concentrations respectives $C_{O_2}=21\%$ et $C_{N_2}=78\%$. Le signal détecté contient donc la somme des deux contributions et peut s'exprimer sous la forme :

$$I_{signal}(\tau_s) \propto [E_s^2(t) \otimes C_{O_2} \Delta\alpha_{O_2} (\langle \cos^2 \theta \rangle_{O_2} - \frac{1}{3}) + C_{N_2} \Delta\alpha_{N_2} (\langle \cos^2 \theta \rangle_{N_2} - 1/3)]_{t=\tau_s}.$$

Le facteur de dégénérescence de spin des niveaux rotationnels pairs de la molécule de dioxygène est nul et seuls les niveaux impairs sont peuplés. Il en résulte la présence de quatre transitoires par période. Pour la molécule de diazote la dégénérescence de spin est de 6 pour les niveaux rotationnels pairs et de 3 pour les niveaux rotationnels impairs. La population des niveaux pairs est donc double par rapport à celle des niveaux impairs, il existe donc aussi 4 transitoires par période mais les transitoires au quart de la période

4.1. TECHNIQUE DE POLARISATION RÉVOLUE EN TEMPS OU 1D

rotationnels sont plus petits que les transitoires à la demi-période et à la vraie période T_r car les signaux des niveaux rotationnel pairs et impairs interfèrent destructivement à cet instant.

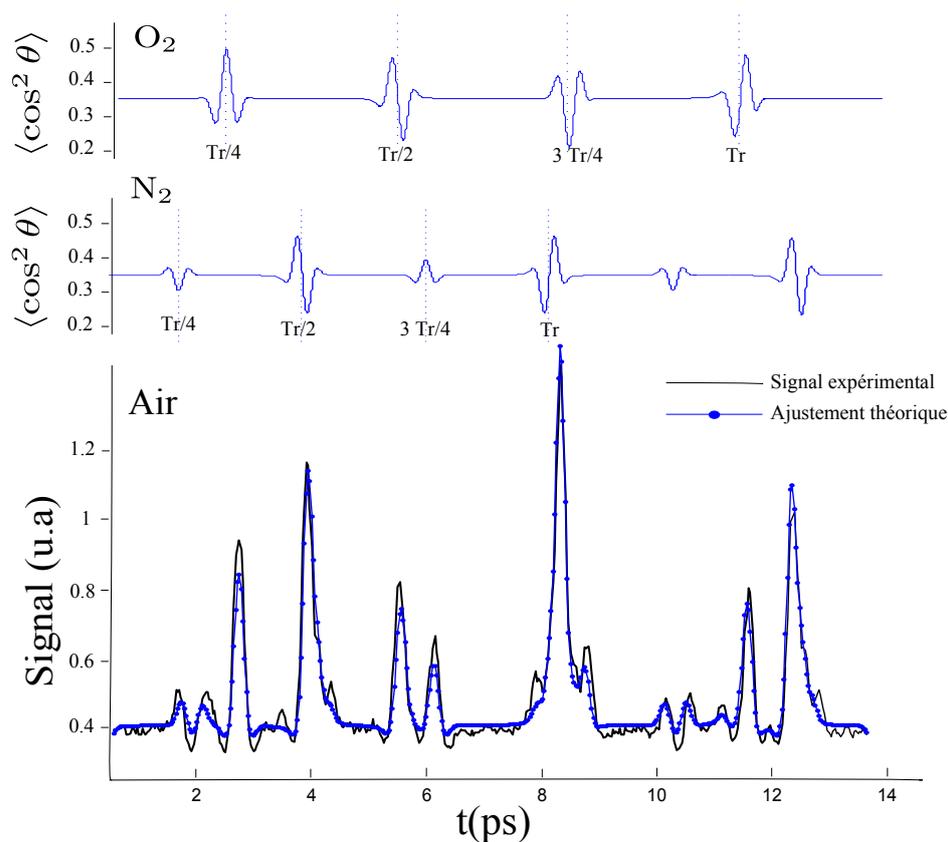


FIGURE 4.2 – Figure du bas trace expérimentale (traits pleins) obtenue par la technique de polarisation dans l’air et à la température de 300 K. La trace ajustée correspond à une valeur d’éclairement moyen de 42 TW/cm^2 (traits points). Les valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondant à la trace ajustée et aux molécules de dioxygène et de diazote sont représentées sur la figure du haut.

4.2 Technique d'imagerie de polarisation bi-dimensionnelle monocoup (FTOP)

A l'aide des techniques pompe-sonde résolues en temps basées sur l'utilisation d'une ligne à retard, le temps d'acquisition d'une trace peut nécessiter un temps conséquent. Une durée de quelques secondes à quelques minutes est nécessaire suivant la plage temporelle sondée, la cadence du laser et le nombre de tirs moyennés. Une étude complète en éclairage peut nécessiter quelques heures. D'où l'intérêt de techniques de mesures rapides plus particulièrement pour les problèmes d'optimisation qui nécessitent un nombre important d'itérations. Par exemple pour un algorithme génétique, sept heures environ sont nécessaires pour effectuer 200 itérations pour une population de 60 impulsions en considérant une durée de 2 s par mesure. Dans ce contexte, des techniques de mesure dites monocoup (ou mesure en un seul tir) ont vu leur apparition et ont été appliquées à différents domaines de la spectroscopie cohérente comme l'étude des états de rydberg [66] ou la Diffusion antiStokes Raman cohérente (CARS) [67]. En ce qui concerne l'alignement moléculaire, les méthodes proposées reposent sur une technique de mesure spectrale. Dans la référence [68] une mesure monocoup de l'alignement est basée sur la mesure du spectre de la biréfringence d'une impulsion sonde à glissement de fréquence (ou chirp). Une seconde technique basée sur la dépendance de l'auto-modulation de phase d'une impulsion sonde vis-à-vis de l'alignement a été proposée [69, 70]. Elle repose sur l'analyse de la figure d'interférométrie spectrale de deux impulsions identiques à glissement de fréquence : La première impulsion étant la sonde ayant interagi avec le milieu préalablement excité par une impulsion pompe et la deuxième impulsion étant une impulsion de référence. Les techniques de mesures spectrales à l'aide d'une sonde à glissement de fréquence ont l'inconvénient de présenter une plage de mesure temporelle limitée par l'étendue spectrale de la sonde. La méthode de mesure que nous proposons est basée sur la propagation de l'impulsion pompe. Cette technique est équivalente à la technique de détection dite FTOP (Femtosecond Time resolved Optical Polygraphy) qui a été proposée pour la caractérisation temporelle et spatiale des impulsions ultracourtes par la détection de l'effet kerr électronique par la technique de polarisation [71, 72, 73, 74].

4.2.1 Principe de la technique ou conversion temps espace

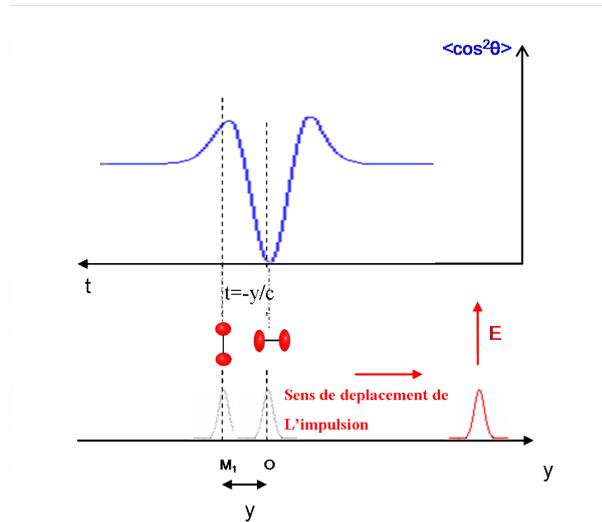


FIGURE 4.3 – Représentation schématique d’une impulsion se propageant vers les y positifs. A chaque position spatiale correspond un délai temporel donné. La distribution spatiale suivant y reflète la dépendance temporelle de l’alignement. Les axes y et t sont inversés puisqu’un déplacement positif correspond à un délai négatif.

Les méthodes pompe-sonde traditionnelles consistent à faire varier le délai temporel entre les impulsions pompe et sonde par l’intermédiaire d’une ligne à retard motorisée, et de collecter le signal pour chaque délai. Dans la technique que nous utilisons le délai pompe-sonde est lié à la propagation de l’impulsion pompe elle-même. Considérons une impulsion pompe de forte intensité se propageant dans un milieu moléculaire suivant l’axe y .

L’impulsion pompe atteint les différents points de l’axe de propagation en des instants différents et amorce donc une dynamique d’alignement retardée au fur et à mesure de son avancée dans le milieu. Ce phénomène est illustré par la figure 4.3. Le délai temporel entre les signaux associés à deux points quelconques de l’axe de propagation n’est autre que le temps de propagation de la pompe entre ces deux points et est donc égal à y/c . La distribution spatiale suivant y de l’alignement reflète directement sa dépendance temporelle. Ainsi sur l’exemple de la Figure 4.3 les molécules au point O sont délocalisées planairement alors que celles situées au voisinage

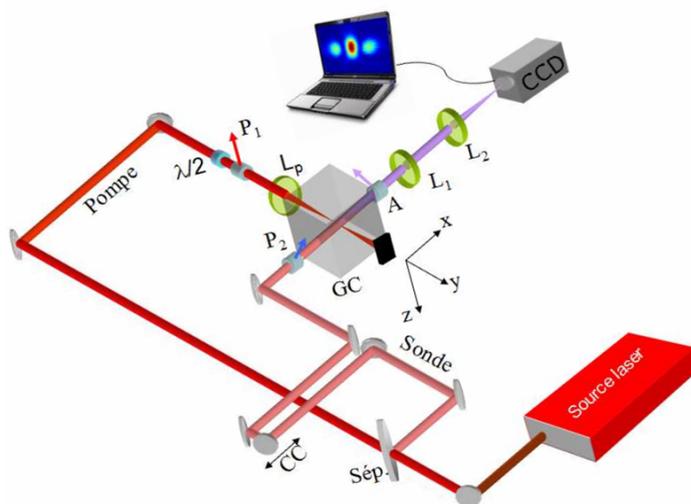


FIGURE 4.4 – Représentation schématique de la technique de mesure monocoup FTOP. L_p , L_1 , L_2 : lentilles. P_1 , P_2 : Polariseurs. A : Analyseur (polariseur croisé). CC : ligne à retard motorisée. Sep : séparatrice. $\lambda/2$: lame demi-onde.

du point M_1 sont alignées dans la direction de polarisation du champ laser. En utilisant une sonde étendue spatialement suivant l'axe y , se propageant perpendiculairement à l'impulsion pompe et ainsi sondant instantanément l'alignement correspondant à différentes positions de l'axe de propagation, on peut obtenir une image spatiale permettant de reproduire la dynamique temporelle d'alignement sur une durée temporelle correspondant à la longueur de la zone d'interaction.

Le dispositif expérimental de la technique utilisée est représenté sur la figure 4.4. Les impulsions pompes et sondes sont obtenues à partir d'une impulsion unique par séparation à l'aide d'une lame de verre. L'impulsion pompe traverse une lame demi-onde et un polariseur (P_1) puis est focalisée à l'aide d'une lentille dans le milieu moléculaire. La polarisation de l'impulsion pompe est considérée suivant l'axe z du laboratoire. L'impulsion sonde, polarisée à 45 degrés (à l'aide du polariseur P_2) par rapport à l'impulsion pompe et se propageant suivant l'axe x croise perpendiculairement cette dernière. Une ligne à retard placée sur le trajet de l'impulsion sonde sert à fixer le délai entre les deux impulsions. Après la traversée de la zone d'interaction, l'impulsion sonde traverse un analyseur croisé (-45 degrés) pour

4.2. TECHNIQUE D'IMAGERIE DE POLARISATION BI-DIMENSIONNELLE MONOCOUP (FTOP)

une détection de la biréfringence similairement à la technique de polarisation classique. Un télescope formé de deux lentilles convergentes placé après l'analyseur permet d'obtenir une image de la biréfringence qui est alors détectée par une caméra de haute sensibilité refroidie par effet Pelletier. Cette dernière est reliée à une interface informatique permettant l'enregistrement des images.

4.2.2 Modèle de reconstruction du profil spatial des traces d'alignement

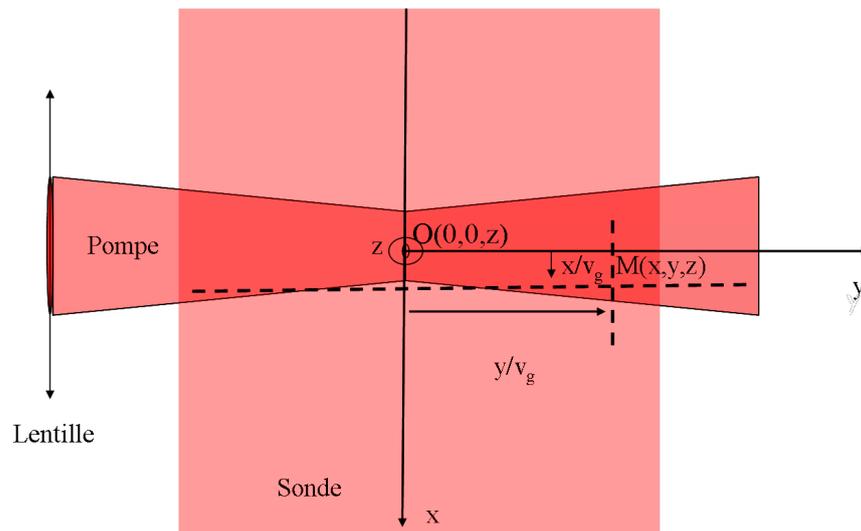


FIGURE 4.5 – Représentation schématique du croisement des impulsions pompe et sonde dans le plan xy . En un point $M(x, y, z)$ la sonde arrive avec un retard $\tau(x, y) = x/v_g + y/v_g$ par rapport au délai pompe-sonde au point d'origine.

Une analyse complète des traces d'alignement obtenues par la techniques FTOP nécessite la prise en compte du profil spatial et temporel des impulsions pompe et sonde ainsi que du temps de traversée des impulsions pompe et sonde dans le milieu. Considérons une impulsion sonde se propageant suivant l'axe x et une impulsion pompe se propageant suivant l'axe y (voir Figure 4.5). L'origine du repère $O(x = 0, y = 0, z = 0)$ est choisi comme étant le point d'intersection des axes de propagation des impulsions pompe et sonde. Soit τ_0 le délai entre les deux impulsions au point d'origine. Ce

CHAPITRE 4. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE
L'ALIGNEMENT ET DE L'ORIENTATION

délat est fixé par l'intermédiaire d'une ligne à retard afin de se placer au centre d'un transitoire par exemple.

Les impulsions pompe et sonde sont considérées se propageant suivant l'approximation des fronts plans. Considérons un point $M(x, y, z)$ ¹ de la zone d'interaction. A un temps t après le passage de l'impulsion pompe en ce point², la biréfringence du milieu en ce point est directement proportionnelle à la valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ et est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta n(x, y, z, t) &\propto (\langle \cos^2 \theta \rangle(x, y, z, t) - \frac{1}{3}) \\ &\propto (\langle \cos^2 \theta \rangle(I_p(x, y, z, t), t) - \frac{1}{3}). \end{aligned} \quad (4.6)$$

L'impulsion pompe $I_p(x, y, z, t)$ est considérée de profil gaussien spatial et temporel en éclairnement :

$$\begin{aligned} I_p(x, y, z, t) &= \mathbb{I}_p(x, y, z) \Lambda_p(t) \\ \mathbb{I}_p(x, y, z) &= I_0 \frac{w_{0p}}{w_p(y)} e^{-\frac{2(x^2+z^2)}{w_p(y)^2}} \quad \Lambda_p(t) = e^{-4 \ln 2 (t^2/\tau_p^2)} \end{aligned}$$

avec w_{0p} le rayon de ceinture de l'impulsion pompe ou le rayon à $1/e^2$ en intensité en ($x = y = z = 0$), $w_p(y) = w_{0p} \sqrt{1 + y/y_R}$, y_R étant la distance de Rayleigh $y_R = \frac{\pi w_{0p}^2}{\lambda}$. $\Lambda_p(t)$ est l'enveloppe temporelle de l'impulsion pompe qui est identique dans notre cas à celle de l'impulsion sonde et τ_p est la largeur à mi-hauteur en éclairnement. La sonde étant collimatée, son profil suivant z et suivant x peut être considéré comme constant sur la dimension transverse de l'impulsion pompe. Le profil spatial du champ sonde suivant y est à considérer si le rayon de ceinture de l'impulsion sonde (de l'ordre du mm) est comparable au paramètre confocal de l'impulsion pompe (défini comme le double de la distance de Rayleigh).

La sonde atteint le point $M(x, y, z)$ avec le délat $\tau(x, y) = \tau(0, 0) + \tau_{sonde} - \tau_{pompe} = \tau_0 - x/v_g + y/v_g$ par rapport à l'excitation initiale de la pompe en ce point (v_g étant la vitesse de groupe). Considérons une épaisseur dx infinitésimale telle que toutes les variables du problème (délat, éclairnement,...) soient considérées comme constantes sur cet intervalle

1. Un point $M(x, y, z)$ représente un volume suffisamment petit à l'échelle macroscopique pour être considéré comme ponctuel, mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour que la statistique de Boltzman soit vérifiée

2. Ici le temps t est le temps relatif au passage de l'impulsion pompe en $M(x, y, z)$. $t = 0$ correspond donc à l'enveloppe spatiale de la pompe centrée en $y = 0$.

4.2. TECHNIQUE D'IMAGERIE DE POLARISATION
BI-DIMENSIONNELLE MONOCOUP (FTOP)

$[x - \Delta x/2, x + \Delta x/2]$. Le champ signal correspondant obtenu par projection du champ sonde suivant l'axe de l'analyseur est directement proportionnel au produit de l'enveloppe du champ sonde de la différence d'indice entre les axes x et z et de l'épaisseur du milieu traversé et peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} E_{signal}(x, y, z, t, \tau_0) &\propto E_s(y, t - \tau(x, y)) \Delta n_{xz}(x, y, z, t) \Delta x \\ &\propto E_s(y, t - \tau_0 + x/v_g - y/v_g) (\langle \cos^2 \theta \rangle (I_p(x, y, z, t), t) - \frac{1}{3}) \Delta x \end{aligned}$$

avec $\Delta n_{zy} = n_z - n_y$.

La profondeur de champ de notre telescope étant grande par rapport au rayon de ceinture du champ pompe, la distribution du champ signal suivant le plan yz est obtenue en sommant les champs signaux :

$$E_{signal}(y, z, t, \tau_0) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E_s(y, z, t - \tau(x, y)) \Delta n_{zy}(x, y, z, t) dx.$$

Finalement le temps du détecteur étant supérieur à la largeur temporelle de l'impulsion, le signal observé est obtenu par l'intégration temporelle :

$$\begin{aligned} Signal(y, z, \tau_0) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} |E_{signal}(x, y, z, t, \tau_0)|^2 dt \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \left| E_s(y, t - \tau_0 + x/v_g - y/v_g) (\langle \cos^2 \theta \rangle (I_p(x, y, z, t), t) - \frac{1}{3}) \right|^2 dx \right\} dt. \end{aligned}$$

L'intégration suivant la dimension x se traduit par une perte de résolution ainsi que par un effet de moyennage puisque pour chaque position x correspond un délai $\tau(x, y)$ et un éclaircissement maximal $\mathbb{I}_p(x, y, z)$ différents. La perte de résolution due à l'intégration suivant la dimension x dépend de l'épaisseur de la zone traversée, c'est à dire du rayon de ceinture de l'impulsion pompe. En supposant que le profil spatial de l'impulsion sonde est constant et que l'alignement est proportionnel à l'éclaircissement crête, on peut montrer que la perte de résolution associée à l'intégration suivant x est comparable à la convolution avec une gaussienne de largeur temporelle $1/e^2$ égale à w_p/v_g , c'est à dire le temps requis par la sonde pour traverser le rayon de ceinture. Pour un rayon de ceinture de 20 μm , cette durée vaut 60 fs environ et est donc inférieure à la largeur à mi-hauteur de l'impulsion sonde. Si on néglige le temps de traversée et si l'on considère un profil spatial constant des impulsions pompe et sonde suivant la dimension y , on obtient alors l'expression simple suivante :

$$Signal(y, z, \tau_0) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \left| E_s(t - \tau_0 - y/v_g) (\langle \cos^2 \theta \rangle (I_p(0, 0, z, t), t) - \frac{1}{3}) \right|^2 dt$$

CHAPITRE 4. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE L'ALIGNEMENT ET DE L'ORIENTATION

soit encore en posant $\tau = \tau_0 + y/v_g$:

$$Signal(y, z, \tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_s(t - \tau) (\langle \cos^2 \theta \rangle(I_p(z, t), t) - \frac{1}{3})^2 \quad (4.7)$$

avec I_s le profil temporel en éclairement de l'impulsion sonde $I_s(t - \tau) = E_s^2(t - \tau)$. La technique FTOP permet donc une étude en temps et éclairement de l'alignement puisqu'à chaque ordonnée z correspond une valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ correspondant à une valeur d'éclaircement pic $\mathbb{I}_p(z) = I_0 e^{-z^2/w_0^2}$.

A noter que l'expression (4.7) est correcte si le facteur d'agrandissement du télescope utilisé est égal à l'unité. Si tel n'est pas le cas il faut prendre en compte ce facteur que l'on notera G . Le signal effectivement détecté sur la caméra s'écrit alors :

$$S_{camera}(y_c = Gy, z_c = Gz, \tau_0) = Signal(y, z, \tau_0). \quad (4.8)$$

Rigoureusement il aurait fallu intégrer sur la dimension d'un pixel suivant y et z mais l'on supposera que la dimension d'un pixel divisée par le facteur de grossissement est suffisamment petite pour que le profil spatial de l'impulsion pompe soit considéré comme constant sur la zone correspondant à un pixel image.

Remarque : Dans l'analyse faite précédemment, nous avons considéré que les impulsions ne se recouvrent pas temporellement (τ_0 est suffisamment grand par rapport à la durée de l'impulsion pompe). Dans le cas contraire, il faudrait prendre en compte la variation d'indice électronique instantanée : $\Delta n_{yz}(x, y, z, t) = \Delta n_y^{electronique}(x, y, z, t) + \Delta n_{yz}^{Rot}(x, y, z, t)$, où Δn_{yz}^{Rot} est la réponse rotationnelle retardée proportionnelle à $\langle \cos^2 \theta \rangle$ et $\Delta n_y^{electronique}$ la réponse électronique instantanée (effet Kerr) qui au premier ordre est proportionnelle à l'éclaircement de l'impulsion pompe [75, 76] :

$$\Delta n_{yz}^{electronique}(x, y, z, t) = \frac{4}{3} n_2 I_p(x, y, z, t) + \text{ordres supérieurs.}$$

4.2.3 Etude individuelle des transitoires de CO₂

Conditions de l'expérience Les premiers résultats que nous avons obtenus ont été réalisés sur la molécule de CO₂ dans une cuve statique à une pression de 1 bar. Une cuve en croix permettant aux impulsions pompe et

4.2. TECHNIQUE D'IMAGERIE DE POLARISATION BI-DIMENSIONNELLE MONOCOUP (FTOP)

sonde de se croiser perpendiculairement a été conçue dans ce but. Les impulsions pompe et sonde sont issues d'une chaîne d'amplification Ti-Sa cadencée à 1 KHz, la durée des impulsions étant de 100 fs environ. L'impulsion pompe est focalisée par une lentille de 20 cm et le rayon de ceinture ("waist") mesuré est de 20 μm environ. Le grandissement G du système d'imagerie est proche de 2 (-2,11). Ce dernier a été déduit de manière précise en faisant varier le délai de la ligne à retard et en mesurant le déplacement des transitoires selon l'axe y de la caméra, la ligne à retard ayant été précédemment calibrée par la mesure de polarisation traditionnelle. Le grandissement étant négatif les images obtenues sont inversées et une ordonnée y positive correspond à un délai positif.

La taille d'un pixel de la caméra est de $d_{pix} = 6,7 \mu\text{m}$ d'après les spécifications du fabricant et la résolution temporelle maximale de notre système est donc de $d_{pix}/Gc = 11$ fs environ. La profondeur de champ du télescope est de 500 μm . Nous avons enregistré quelques images en régime monocoup (Fig. 4.6), mais seulement pour des valeurs élevées d'éclairement crête. Comme on peut le remarquer, le signal est très bruité. Afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, il est nécessaire de moyennner temporellement le signal sur plusieurs tirs laser. Après un moyennage sur 100 tirs le rapport signal sur bruit obtenu est alors très satisfaisant (voir Figure 4.7). A noter qu'un moyennage sur 100 tirs, représente une durée de 100 ms pour notre laser qui est cadencé à 1 KHz. Le gain en temps d'acquisition reste donc avantageux par rapport aux méthodes pompe-sonde traditionnelles où une durée équivalente est nécessaire pour l'acquisition d'un seul point de la trace d'alignement (i.e., pour un même nombre de tirs moyennés). Afin d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, une distribution uniforme de l'éclairement de l'impulsion sonde ainsi qu'une bonne extinction de la biréfringence résiduelle (due au passage de l'impulsion sonde à travers les divers optiques de l'expérience) sont aussi nécessaires. La biréfringence résiduelle étant visualisée à la caméra au même titre que le signal, son contrôle est rendu plus aisé par cette technique. Le diamètre de la sonde est de 4 mm environ.

Analyse des résultats Nous avons représenté sur la figure 4.7 les distributions expérimentales obtenues suivant le plan yz de la caméra pour différents délais τ_0 de la ligne à retard correspondant aux 3 premiers tran-

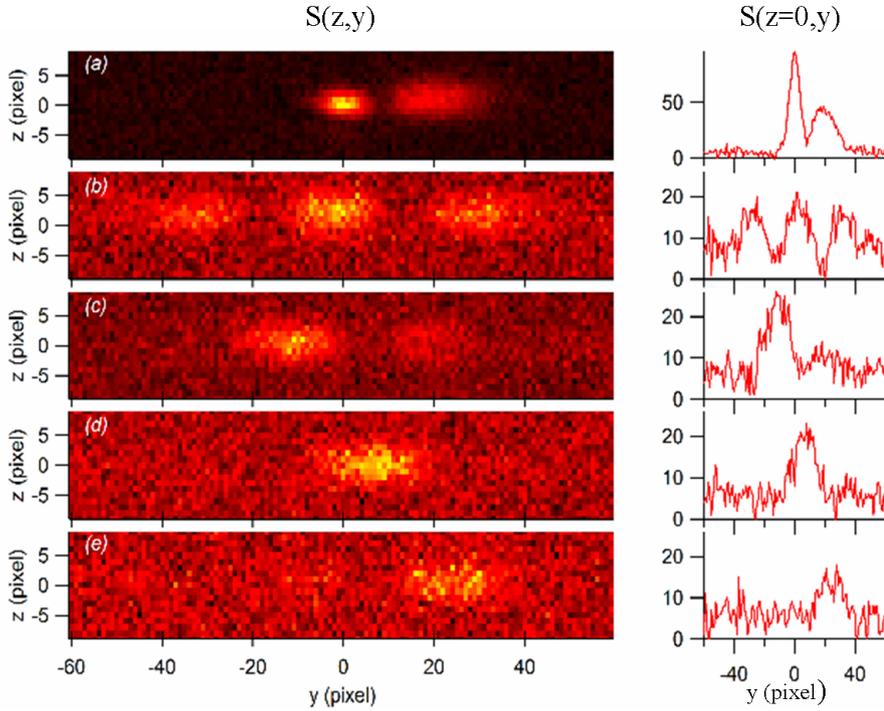


FIGURE 4.6 – Images obtenues en monocoup (un seul tir laser) sur CO_2 et pour une énergie sous l'impulsion égale à 40 J . Les images (a),(b),(c) et (d) correspondent aux délais $\tau_0 = 0$, $\tau_0 = T_{per}/4 = 10.7\text{ps}$, $\tau_0 = T_{per}/2 = 21.4$ ps et $\tau_0 = 3T_{per}/4 = 32.1$ ps respectivement

sitoires de CO_2 et pour deux énergies différentes mesurées de l'impulsion pompe égales à $20 \mu\text{J}$ et $40 \mu\text{J}$. L'axe y de la caméra a été converti en temps par la relation $\tau = \tau_0 + y/c$. Pour $\tau_0 = 0$, on remarque la présence de la contribution électronique centrée en $\tau = 0$ et de la réponse rotationnelle décalée temporellement. A basse énergie, la réponse électronique qui peut être décrite par l'effet Kerr classique linéaire avec l'éclairement de l'impulsion pompe, est faible par rapport à la réponse rotationnelle. A haute énergie, la réponse électronique devient prépondérante car les ordres non linéaires supérieurs (n_4 , n_6 et n_8) dominent [75, 76]. Il s'est avéré aussi que la contribution non linéaire à l'indice due aux ordres supérieurs est de signe négatif (opposé à la biréfringence rotationnelle) et les réponses rotationnelles et électroniques se retrouvent nettement séparées. L'analyse de la

4.2. TECHNIQUE D'IMAGERIE DE POLARISATION
BI-DIMENSIONNELLE MONOCOUP (FTOP)

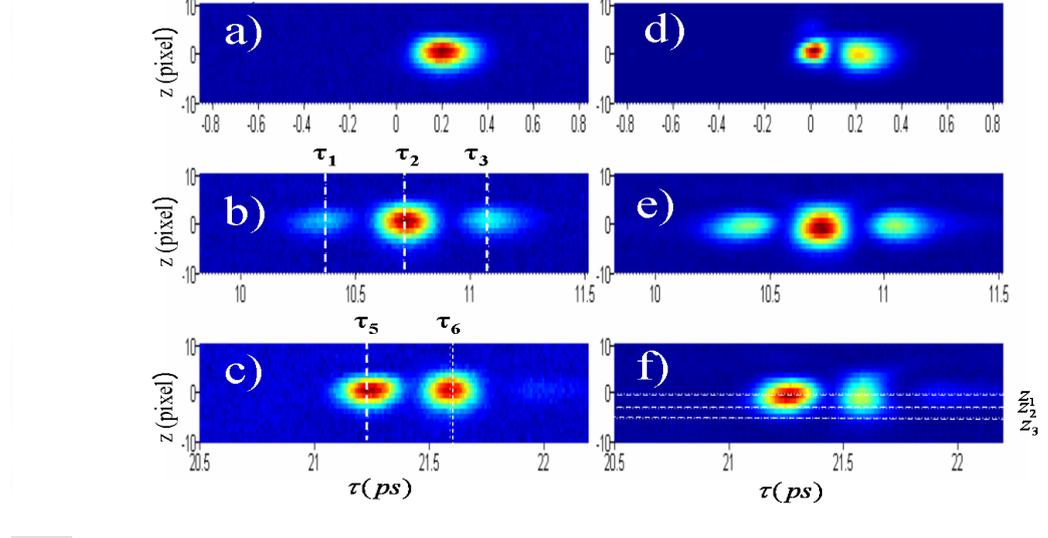


FIGURE 4.7 – Images expérimentales (moyennées sur 100 tirs) obtenues pour la molécule CO_2 à $T=300$ K. (a), (b) et (c) correspondent aux délais $\tau_0 = 0$, $\tau_0 = T_{per}/4 = 10.7$ ps et $\tau_0 = T_{per}/2 = 21.4$ ps, respectivement pour l'énergie 20 J. (c),(d) et (e) Même chose mais pour une énergie sous l'impulsion égale à 40J.

réponse transitoire s'est faite en deux étapes, nous avons d'abord analysé la coupe verticale pour un $\tau = \tau_0 + y/c$ donné correspondant par exemple à un maximum d'alignement. Pour de faibles valeurs d'éclairement, le maximum d'alignement transitoire varie linéairement avec l'éclairement crête :

$$Signal(\tau, z) \propto \left(e^{\frac{-2z^2}{w_p(y)^2}} \right)^2 x Signal(\tau, z = 0). \quad (4.9)$$

On peut alors obtenir une information sur le profil spatial de l'impulsion suivant la dimension z . Comme on peut le constater d'après la figure 4.8, l'ajustement des coupes verticales aux différentes positions τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 et τ_5 est bien reproduit par une gaussienne. Le rayon de ceinture estimé à partir de ces mesures est de l'ordre de $18 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec la mesure du profil classique (à l'aide d'une caméra CCD). Connaissant le rayon de ceinture on peut estimer l'éclairement crête par la formule :

$$I_0 = 1,88x \frac{Energie}{\pi w_p^2 \tau_p}. \quad (4.10)$$

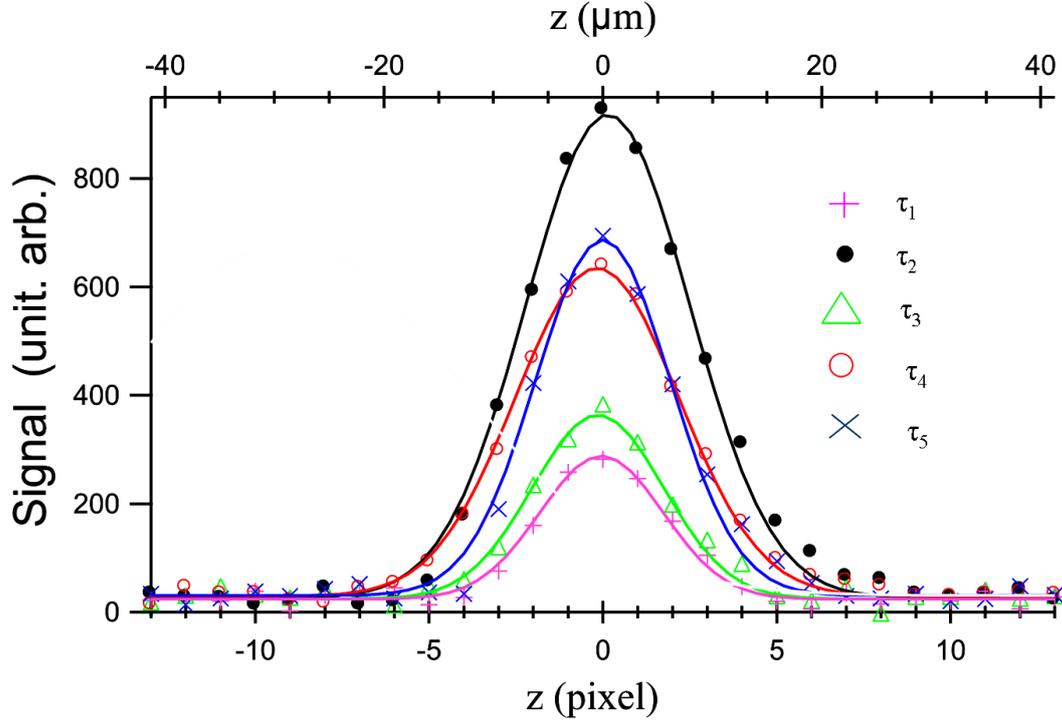


FIGURE 4.8 – Distributions transverses du signal suivant l'axe z correspondant aux positions τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 et τ_5 de la figure 4.7. L'ajustement gaussien correspondant a été représenté en traits pleins.

Les éclaircissements crêtes correspondant aux énergies mesurées de $20 \mu\text{J}$ et $40 \mu\text{J}$ sont de 37 et $74 \text{ TW}/\text{cm}^2$, respectivement.

Come nous l'avons déjà signalé, l'avantage de cette technique de mesure est qu'elle permet une étude en temps et intensité de l'alignement. Nous avons représenté sur la figure 4.9 les traces correspondant aux coupes horizontales aux positions $|z_2| = 3 \text{ pixels} = 10 \mu\text{m}$ et $|z_3| = 5 \text{ pixels} = 17 \mu\text{m}$ de la figure 4.7. L'évolution de la trace obtenue avec l'ordonnée z est clairement visible. Le signal étant proportionnel au carré de $(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3)$, l'augmentation de l'alignement permanent avec l'éclairement se traduit par une asymétrie entre les pics d'alignement et de délocalisation. Les pics correspondant à une délocalisation planaire se retrouvent diminués tandis que les pics d'alignement se retrouvent amplifiés. L'ajustement théorique des traces expérimentales à l'aide du modèle exposé précédemment a été représenté en miroir pour chaque position z . Le meilleur accord entre le modèle théorique et les

4.2. TECHNIQUE D'IMAGERIE DE POLARISATION BI-DIMENSIONNELLE MONOCOUP (FTOP)

traces expérimentales est trouvé pour une valeur d'éclairement crête $I_0 = 62$ TW/cm². Comme on peut le constater, l'accord entre les traces expérimentales et théoriques est très bon et l'éclairement crête trouvé est relativement proche de l'éclairement estimé précédemment, à savoir 74 TW/cm². Ce qui est assez satisfaisant au vu de l'approximation faite précédemment, à savoir que l'alignement est proportionnel à l'éclairement crête et au vu du modèle gaussien utilisé. La valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondant à cette valeur à l'éclairement crête atteint une valeur maximale de 0.57 et une valeur minimale de 0.19.

Les éclairements théoriques ajustés $\mathbb{I}_p(0, 0, z_2)$ et $\mathbb{I}_p(0, 0, z_3)$ correspondant aux positions z_2 et z_3 sont de 34 et 7 TW/cm² et les valeurs maximales de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ correspondant à ces éclairements sont de 0,45 et 0,36 respectivement.

4.2.4 Observation de la dynamique d'alignement sur une large plage temporelle

Afin de garantir une large plage temporelle d'observation de l'alignement il est nécessaire d'utiliser une lentille de longue focale qui garantie une distribution uniforme de l'éclairement de l'impulsion pompe sur une grande distance de propagation (large paramètre confocal). Le profil spatial de l'impulsion sonde suivant la dimension y doit être aussi suffisamment large. De plus on peut jouer sur le grandissement du télescope afin d'obtenir une image réduite de la zone d'interaction. Nous avons représenté sur la figure 4.10 l'image obtenue pour la molécule de dioxygène avec une lentille de focale 45 cm et pour un diamètre de l'impulsion sonde égal à 8 mm. Le paramètre confocal de l'impulsion pompe est d'environ ≈ 12.5 mm (la valeur correspondante à l'expérience sur CO₂ étant de 2.6 mm). Le grandissement du télescope est $G = -1,06$. Comme on peut le constater, 6 transitoires bien résolus sont observés sur une plage temporelle de 18 ps (la période rotationnelle de O₂ étant de 11.6 ps). La trace correspondant à la position centrale ($z = 0$) est représentée sur la figure 4.10b. L'ajustement théorique correspondant à un éclairement crête $I_0=49$ TW/cm² a été représenté en miroir. Cette valeur est en accord avec la valeur déduite de la mesure du rayon de ceinture qui est dans ce cas égal à 40 μ m. Etant donnée la grande distance d'observation, le profil spatial de l'impulsion sonde suivant y doit être pris en compte afin de garantir un bon ajustement. Ce dernier a été représenté

en traits tirets sur la figure 4.10.

Finalement, l'effet de la distorsion centrifuge ainsi que de la relaxation entre états rotationnels étant significatifs pour une grande durée temporelle, ces deux effets ont été inclus dans les calculs. A température ambiante et à pression atmosphérique, la décroissance du signal due aux collisions est de l'ordre de 15%.

4.3 Conclusion et perspectives futures

La technique FTOP s'est révélée un outil efficace et rapide de mesure spatial et temporel de la dynamique d'alignement post-impulsion. Une seule image permet une étude en temps et éclairément de l'alignement. Pour peu que les paramètres expérimentaux soient bien choisis, une large plage temporelle est alors accessible. La plage temporelle maximale que nous avons explorée est de 18 ps. Cette valeur est à comparer avec les durées obtenues dans les références [68, 70, 69], soit de 500 fs, 1.3 ps et 2 ps respectivement. Ces techniques sont limitées par la durée temporelle de l'impulsion sonde à glissement de fréquence. De plus, la présente technique étant une technique de polarisation, elle est mieux adaptée aux éclairéments crêtes importants pour lesquels l'ionisation est significative. L'indice du plasma étant isotrope ce dernier n'affecte pas en principe le signal de biréfringence obtenu. Au contraire, la phase spectrale est affectée par les électrons libres [77], ce qui restreint l'application de la technique d'interférométrie spectrale à de faibles valeurs d'éclairément. Finalement, notons qu'il est possible d'imaginer une caractérisation 3D de l'alignement et de l'impulsion pompe en faisant propager une deuxième sonde suivant la direction z et, par le biais d'une seconde caméra, d'enregistrer un signal suivant le plan xy . L'interprétation des mesures instantanées obtenues suivant les deux plans xy et yz devrait alors permettre une caractérisation complète de la distribution en éclairément de l'impulsion pompe et de l'alignement suivant les 3 axes du laboratoire ainsi que du profil temporel.

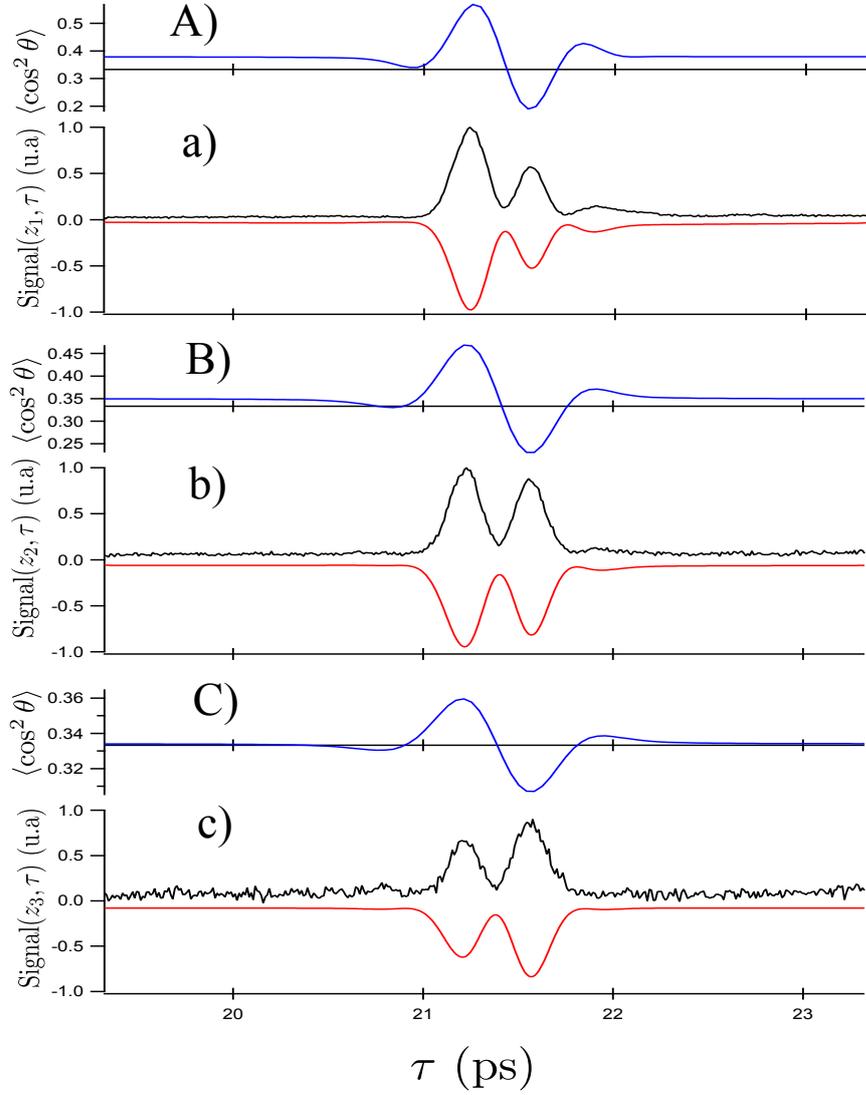


FIGURE 4.9 – Coupes horizontales de la Figure 4.7 correspondant aux positions $|z_0| = 0$ (a), $|z_2| = 3$ pixels = 10 m (Figure(b)) et $|z_3| = 5$ pixels = 17 m (Figure(c)). La trace correspondante ajustée est représentée en miroir sur la même figure. La valeur moyenne de $\langle \cos^2 \theta \rangle(\tau)$ correspondant à chaque trace est représentée sur les figures (A) (B) et (C)

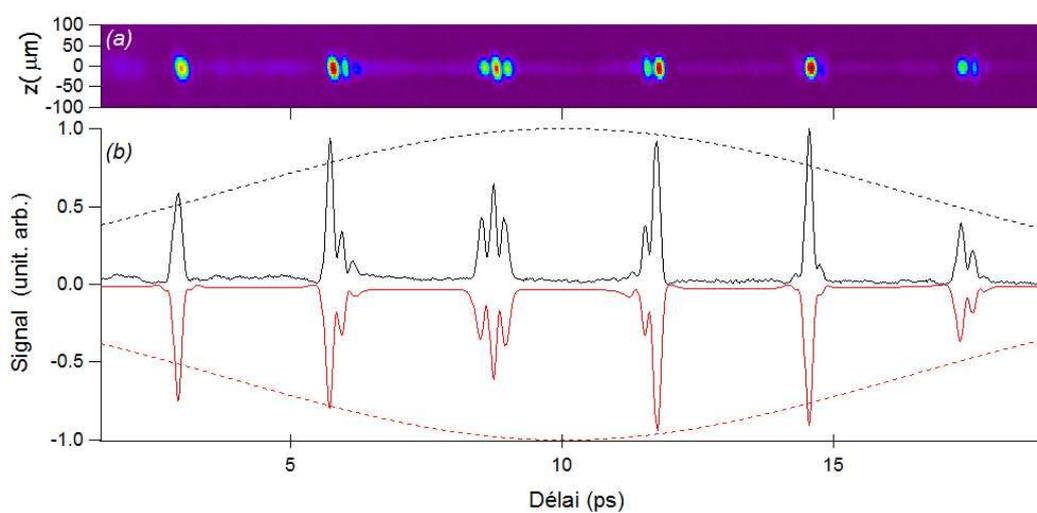


FIGURE 4.10 – Figure (a) : Image (moyennée sur 100 ms) obtenue sur O_2 à température ambiante et à pression atmosphérique. Le délai pompe sonde est fixé à $\tau_0 = 10$ ps. Figure (b) : Signal correspondant à la ligne centrale ($z = 0$) et signal théorique correspondant à un éclairement crête $I_0 = 49$ TW/cm² (en miroir). Le profil de l'impulsion sonde suivant y déduit de l'ajustement est représenté en tirets.

4.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES FUTURES

Chapitre 5

Mise en place d'une expérience d'orientation à température ambiante

Dans ce chapitre nous exposerons les résultats préliminaires de l'expérience que nous avons mis en place afin de tenter de réaliser une orientation à température ambiante. Le principe de l'expérience repose sur une stratégie double impulsion. Une première impulsion aligne le milieu moléculaire et la deuxième impulsion lancée à un délai de $T_r/4$ ou de $3T_r/4$ de la première permet d'orienter sélectivement soit les niveaux rotationnels impairs ou pairs initiaux. Pour la détection de l'orientation nous avons choisi la méthode de génération de deuxième harmonique.

5.1 Relation entre la génération de deuxième harmonique et l'orientation

Une impulsion sonde d'enveloppe $E_s(t)$ polarisée linéairement suivant z traversant un milieu anisotrope non centro-symétrique induit une polarisation non linéaire qui peut être reliée à l'orientation macroscopique à cet instant :

$$P^{(2\omega)}(t) = \chi_{zzz}^{(2)}(t)E_s^2(t) \quad . \quad (5.1)$$

avec :

$$\chi_{zzz}^{(2)}(t) = F^2 N \langle \beta_{zzz} \rangle (t) \quad (5.2)$$

$$= F^2 N (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \langle \cos^3 \theta \rangle (t) + 3\beta_{\perp} \langle \cos \theta \rangle (t), \quad (5.3)$$

N étant le nombre de molécules par unité de volume, F un facteur de champ local pris souvent égal à 1 et $\chi_{zz}^{(2)}$ l'élément de tenseur de susceptibilité macroscopique d'ordre 2 suivant l'axe z du laboratoire.

5.2 Schéma de l'expérience

L'expérience nécessite l'emploi de 4 impulsions. Une impulsion de fréquence ω (dans notre cas $\lambda=800$ nm), et une impulsion de fréquence 2ω , une pré-impulsion de fréquence ω avec un délai variable par rapport à l'impulsion bi-couleur et finalement une impulsion sonde servant à générer la deuxième harmonique. Le schéma de l'expérience que nous avons mis en place dans ce but est exposé sur la figure 5.1. Une lame de verre sépare le faisceau initial en deux. Le faisceau réfléchi sert de sonde et le faisceau transmis sert de pompe.

Le faisceau transmis est alors séparé par l'intermédiaire d'une séparatrice 70-30 (70 % en transmission et 30 % en réflexion). Le faisceau réfléchi (dénommé $\omega(1)$ sur la figure 5.1 sert de pré-impulsion et dispose d'une ligne à retard motorisée tandis que le faisceau transmis passe à travers un cristal doubleur (BBO de type I) pour générer l'impulsion bi-couleur. L'onde harmonique (2ω) générée est alors séparée de l'onde fondamentale ($\omega(2)$) par un miroir dichroïque (D_1) réfléchissant d'environ 99 % de l'onde harmonique et transmettant 90% de l'onde fondamentale. Une lame demi-onde à 400 nm permet de tourner la polarisation de l'onde harmonique celle-ci étant générée initialement perpendiculairement à l'onde fondamentale. La séparation des impulsions fondamentales et harmoniques est rendue nécessaire à cause de la vitesse de groupe différente des deux ondes, par exemple après la traversée d'une épaisseur de 1 mm de BK7 les impulsions infrarouges et harmoniques se retrouvent séparées d'environ 100 fs. Sur le trajet de l'impulsion fondamentale nous avons placé une ligne à retard permettant de varier les délais grossiers (>10 fs) et une lame inclinée motorisée (LM) munie d'un système à réducteur de vitesse afin de contrôler finement la phase entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique. L'impulsion fondamentale

5.3 Résultats préliminaires et Traces d'alignement dans CO

5.3.1 Interférométrie et procédure d'alignement

L'expérience que nous avons décrite nécessite un recouvrement spatial et temporel adéquat des différentes impulsions mises en jeu. Afin de s'assurer du bon recouvrement spatial des impulsions fondamentales et harmoniques ainsi que de la stabilité de l'interféromètre un deuxième cristal doubleur a été utilisé afin de doubler une deuxième fois l'impulsion fondamentale (ou $\omega(2)$) et de la faire interférer avec l'impulsion harmonique (2ω). La figure 5.2a montre la trace de corrélation d'ordre 1 correspondante enregistrée à l'aide d'une photodiode et en variant l'angle de la lame de quelques degrés. La trace de corrélation obtenue entre les deux impulsions fondamentales est reproduite sur la figure 5.2b. Les traces sont normalisées à l'unité et l'angle de la lame a été converti en temps. L'ajustement a été réalisé avec une fonction de la forme $S = \frac{(1+S_{min})}{2} + \frac{1-S_{min}}{2} \cos(\frac{2\pi}{T_{opt}}t + \phi_0)$ (S_{min} étant le minimum du signal et ϕ_0 la phase initiale). T_{opt} est la période optique qui vaut 2.66 fs dans le cas de l'interférence entre les ondes fondamentales (figure b) et $T_{opt}=1.33$ fs dans le cas de l'interférence entre les ondes harmoniques (figure a).

A noter qu'il existe d'autres moyens de s'assurer de l'interférence entre le fondamental et l'impulsion harmonique comme par exemple la détection du signal d'ionisation [78] ou la génération d'harmoniques [79]. Ces phénomènes dépendent de la phase relative entre l'impulsion fondamentale et harmonique mais nécessitent en général des valeurs d'éclairement élevées ($> 10^{15}$ W/cm²) et des densités de gaz peu élevées (jet moléculaire) afin de s'affranchir du phénomène de filamentation qui limite la valeur de l'éclairement crête. Une fois la procédure d'alignement achevée, le deuxième BBO est alors retiré et les impulsions sont dirigées vers la cuve statique. Il est alors nécessaire de s'assurer que les optiques (hublot de la cuve et de la lentille) que traverse l'impulsion harmonique sont exactement disposés perpendiculairement à l'axe du faisceau. Dans le cas contraire, le recouvrement réalisé précédemment sera perdu. Le cristal doubleur entraîne un léger décalage temporel (1 ps environ) entre l'impulsion fondamentale et harmonique, le recouvrement temporel des deux impulsions est alors réalisé par l'intermédiaire de la technique de polarisation.

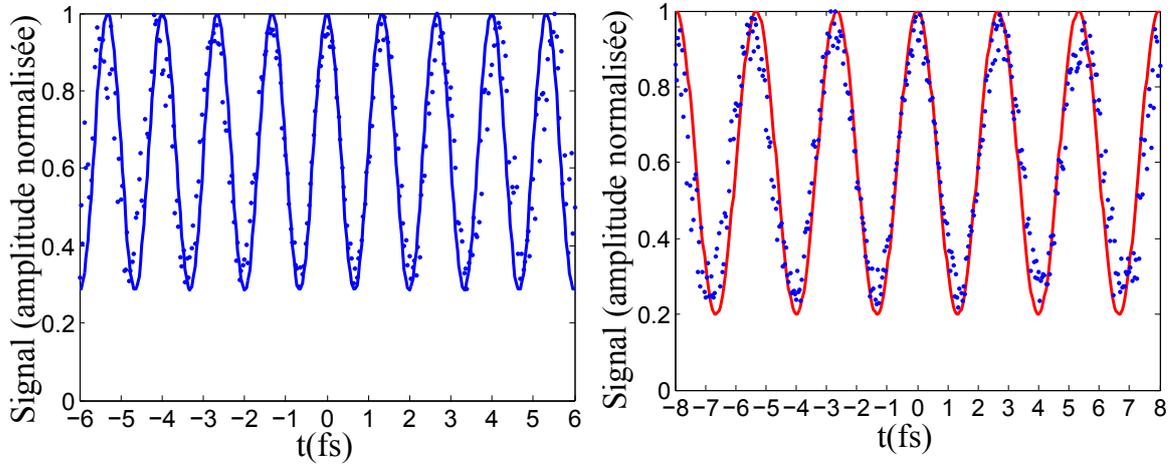


FIGURE 5.2 – Figure (a) : Interférences entre l'impulsion harmonique et l'impulsion fondamentale doublée par un deuxième cristal doubleur. Figure (b) : Interférences entre l'impulsion fondamentale ($\omega(2)$) et la pré-impulsion $\omega(1)$. Les traces expérimentales sont affichées en points et les traces ajustées en traits pleins.

5.3.2 Traces d'alignement dans CO

La figure 5.4a montre les traces d'alignement obtenues en cuve statique avec la molécule de CO à la température ambiante et à la pression de 0.72 bar. La période rotationnelle de la molécule de monoxyde de carbone est de 8.68 ps et les facteurs de dégénérescence de spin correspondant aux niveaux rotationnels pairs et impairs sont identiques. A température ambiante deux transitoires par période rotationnelle sont identifiables (l'un à $T_r/2$ et l'autre à T_r).

Toutes les impulsions de la figure 5.4 sont synchronisées par rapport à l'impulsion harmonique qui ne dispose pas de ligne à retard. La tension du photo-multiplicateur est identique dans les trois cas. Les énergies mesurées des impulsions fondamentales, harmonique et de la pré-impulsion sont de 110 μJ , 60 μJ et de 130 μJ et le rayon de ceinture moyen mesuré à l'aide d'une caméra CCD est d'environ de 30 μm pour les impulsions infrarouge et de 20 μm pour l'impulsion harmonique. L'optimisation du recouvrement spatial avec la sonde s'est faite par rapport à l'impulsion harmonique. Lors de la mesure du rayon de ceinture avec la caméra nous avons remarqué un léger défaut de focalisation de la pré-impulsion par rapport aux impulsions fondamen-

5.3. RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET TRACES D'ALIGNEMENT DANS CO

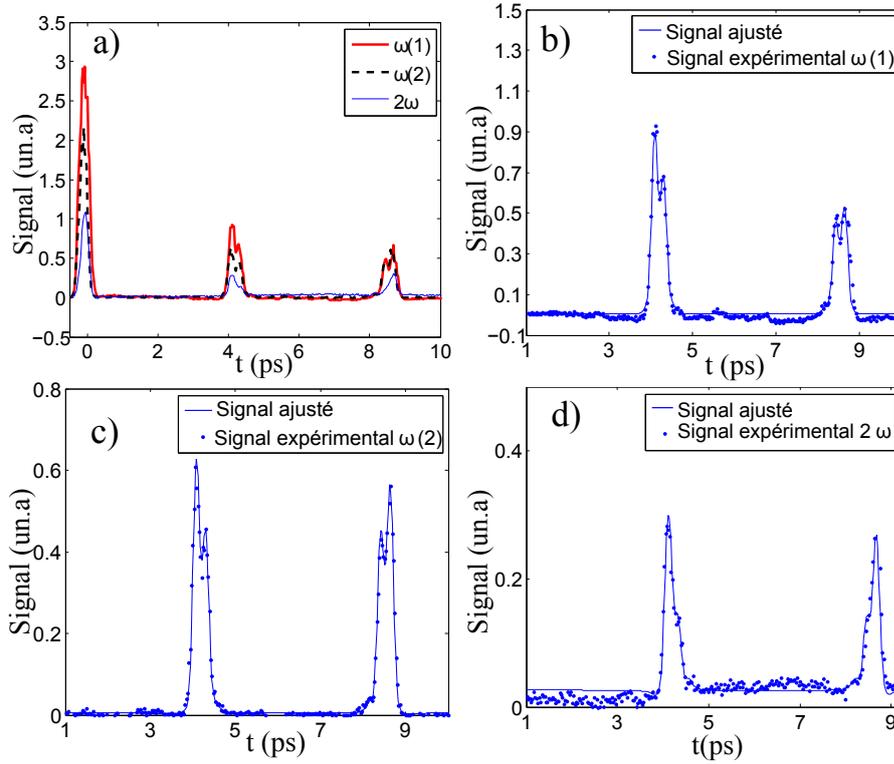


FIGURE 5.3 – Figure (a) : Trace expérimentale obtenue par la technique de polarisation correspondant à l'impulsion fondamentale (en traits tirets noirs) à la pré-impulsion (en rouge) et à l'impulsion harmonique (en bleu). Figure (b),(c),(d) : Traces ajustées (en traits pleins) et traces expérimentales (points) correspondant aux deux premiers transitoires de CO ($T_r/2$ et T_r) et aux impulsions fondamentales.

tales et harmonique, fait qui a été confirmé lors de la mesure d'alignement. Pour cette raison nous avons très légèrement décroisé cette impulsion par rapport aux autres afin d'optimiser le recouvrement avec l'impulsion sonde. Ceci n'est pas trop gênant car cette impulsion n'est pas censée interférer avec les autres. Les impulsions fondamentales et harmonique sont quant à elles co-propagatives afin de satisfaire la condition d'interférence.

Les traces ajustées de la figure 5.4 correspondent à une intensité moyenne (ou effective) de 32 TW/cm^2 pour l'impulsion fondamentale $\omega(2)$, de 42 TW/cm^2 pour la pré-impulsion $\omega(1)$ et de 36 TW/cm^2 pour l'impulsion ultraviolette 2ω . Toutes les impulsions infrarouges (pré-impulsion sonde et

CHAPITRE 5. MISE EN PLACE D'UNE EXPÉRIENCE D'ORIENTATION À TEMPÉRATURE AMBIANTE

fondamental) correspondent à une durée de 140 fs environ tandis que la durée de l'impulsion harmonique est de 120 fs. Les intensités crêtes ($I_0 \approx 1.88 I_{moy}$) tirées de ces mesures sont donc de 60 TW/cm² pour l'impulsion fondamentale, 67.7 TW/cm² pour l'impulsion harmonique et de 79 TW/cm² pour la pré-impulsion.

A noter que l'impulsion harmonique correspond à une valeur d'éclairement supérieure à celle de l'impulsion fondamentale mais sa durée est moindre et le volume de recouvrement avec l'impulsion sonde est plus petit à cause du plus petit rayon de ceinture, pour cette raison le signal de biréfringence généré est moins important dans ce cas. Précisons finalement que toutes les traces ont été ajustées avec un léger oscillateur local (ou biréfringence résiduelle) (de l'ordre de 10^{-3}) et que la relaxation due aux collisions a été prise en compte par une exponentielle décroissante dont la durée à $1/e$ est trouvée égale à environ à 167 ps à la pression de 0.7 bar.

Une fois les trois impulsions synchronisées le délai entre la pré-impulsion et l'impulsion bi-couleur était fixé au quart de la période rotationnelle (soit 2.17 ps environ) ou à $3T_r/4$ (6.5 ps). Le degré d'orientation théorique prévu à $T_r/4$ est légèrement supérieur à celui attendu à $3T_r/4$ et surtout l'effet de la relaxation attendu est moins important c'est pourquoi nous avons choisi de placer la pré-impulsion à ce délai. La figure 5.4 montre la trace obtenue à l'aide des deux impulsions infrarouges. Les deux impulsions sont espacées d'un délai de 2.17 ps. On peut alors constater la présence de quatre transitoires par période aux délais de $T_r/4$, $T_r/2$, $3 T_r/4$ et de T_r par rapport à la bi-impulsion centrée en 0. Les traces ont été ajustées avec les valeurs d'éclairement à peu près identiques aux valeurs correspondant à la figure 5.4. Les traces à trois impulsions (soit avec l'impulsion harmonique) sont difficiles à ajuster avec une intensité effective à cause du volume de recouvrement différent pour l'impulsion harmonique et les impulsions infrarouges.

Afin de détecter l'orientation, l'énergie de l'impulsion sonde était augmentée à environ 50 μJ par rapport à la technique de polarisation (1 μJ environ), la génération de deuxième harmonique nécessitant des valeurs d'éclairement importantes. Le délai de l'impulsion sonde était ensuite fixé à 4.53 ps ($T_r/2$) par rapport à l'impulsion bi-couleur. Ce délai correspond au maximum d'orientation transitoire prévu. La longueur d'onde du monochromateur était réglée à 400 nm (plus ou moins selon la longueur d'onde du laser) et l'angle de lame motorisée (LM) était changée.

5.3. RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET TRACES D'ALIGNEMENT DANS CO

Aucun signal d'orientation n'a été enregistré jusqu'à présent à ce délai. Seul un signal de mélange à 4 ondes à 400nm au délai zéro entre les impulsions sonde, harmonique et fondamentale a été enregistré. Le degré d'orientation maximal prévu dans les conditions de la figure 5.4 est de 0.12 environ au délai de 4.53 ps. L'orientation maximale attendue par l'impulsion bi-couleur seule est de l'ordre de 0.02. Si l'on considère les intensités effectives, le degré maximal d'orientation est moindre et est de l'ordre de 0.06 pour la double impulsion et de 0.015 pour l'impulsion bi-couleur seule.

L'expérience sera reconduite prochainement en jet moléculaire où un taux d'orientation plus important est alors prévu (0.3 environ à 10 K).

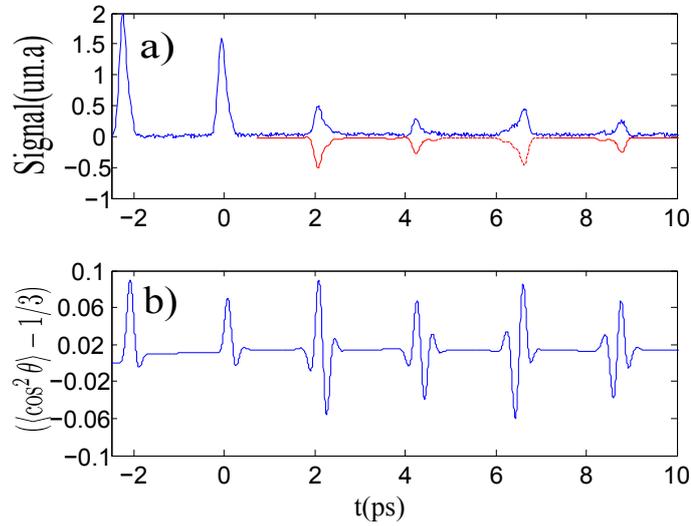


FIGURE 5.4 – Figure(a) : Trace d'alignement obtenue à l'aide de la bi-impulsion infrarouge. L'impulsion ($\omega(2)$) est centrée en 0 et l'impulsion ($\omega(1)$) à -2.17 ps ($-T_r/4$). La trace ajustée correspondante est affichée en miroir en rouge. Figure(b) : Trace de $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$ correspondant à la trace ajustée.

Chapitre 6

Conclusion

Cette thèse traite du contrôle et de la caractérisation de l'orientation et de l'alignement de molécules linéaires d'un point de vue théorique et expérimental. L'alignement d'une molécule linéaire consiste à confiner la molécule autour d'une direction privilégiée et se manifeste d'un point de vue quantique par la création d'une superposition d'états rotationnels. L'orientation consiste en plus à définir un sens particulier et requiert une brisure de la parité de la fonction d'onde initiale, c'est à dire un couplage entre les niveaux rotationnels pairs et impairs.

Suivant la durée de l'impulsion deux régimes peuvent être identifiés. Le régime adiabatique se manifeste lorsque la durée de l'impulsion est grande par rapport à la période rotationnelle de la molécule. L'alignement et l'orientation sont alors obtenus durant l'impulsion et disparaissent après l'extinction de cette dernière.

A l'opposé, le régime soudain est obtenu lorsque la durée de l'impulsion est suffisamment courte, une large superposition d'états rotationnels est alors créée et se rephase à des instants spécifique après l'impulsion donnant ainsi lieu à un alignement et une orientation transitoire. L'alignement soudain est relativement robuste avec la température et peut être détecté à haute température (température ambiante). L'orientation soudaine libre de champ est quant à elle bien plus difficile à réaliser et a été obtenue jusqu'à présent à basse température. Deux méthodes possibles de réalisation de ce phénomène sont envisageables : la première utilise des impulsions Terahertz (HCP) ou demi-cycle et l'autre utilisant une bi-impulsion $\omega - 2\omega$ c'est à dire la superposition d'une impulsion fondamentale avec son harmonique.

L'orientation à l'aide de telles impulsions présente l'avantage d'offrir un

paramètre de contrôle supplémentaire par rapport aux impulsions demi-cycles à savoir la phase entre l'onde harmonique et fondamentale. Afin d'identifier les conditions pour lesquelles une orientation efficace est réalisée, nous avons alors recouru à l'approximation soudaine qui consiste à remplacer l'impulsion par une impulsion dirac d'aire équivalente.

Nous avons alors montré que l'orientation à l'aide de telles impulsions était due essentiellement à deux paramètres dépendant des paramètres moléculaires et du champ appliqué. Le premier est un paramètre d'alignement que nous avons appelé A proportionnel à l'anisotropie de polarisabilité moléculaire et le deuxième est un paramètre d'orientation dépendant de la somme des hyperpolarisabilités parallèles et perpendiculaires que nous avons appelé O . Il existe un rapport optimal O/A pour lequel l'orientation est maximum, mais lorsque cette valeur est dépassée la présence du terme d'alignement joue en défaveur de l'orientation.

Mis à part certaines molécules alkalo-halides (LiH, LiCl) dont la synthèse en phase gazeuse est relativement difficile à réaliser, la majorité des molécules ont malheureusement un terme d'alignement trop important vis-à-vis du terme d'orientation. Il en résulte une robustesse catastrophique avec la température. Dès que les deux premiers niveaux rotationnels sont peuplés l'orientation est alors quasi nulle, même pour des valeurs importantes d'éclairement crête allant jusqu'à 100 TW/cm².

Afin d'obtenir une orientation efficace à température non nulle des stratégies de contrôle sont alors nécessaires. Dans cette optique, une stratégie $\omega - 2\omega$ telle que la fréquence harmonique (2ω) est quasi-résonante avec un niveau vibrationnel a été étudiée d'un point de vue théorique lors du deuxième chapitre. Une étude détaillée du maximum d'orientation en fonction du maximum à la résonance montre alors la présence de deux valeurs d'écart à la résonance optimales pour l'orientation, l'une positive et l'autre négative. Ces valeurs d'écart à la résonance pour les durées d'impulsions considérées (100 fs) correspondent à un régime quasi-adiabatique vis-à-vis de la transition vibrationnelle et à un régime soudain vis-à-vis des transitions rotationnelles. Une partie de la population est alors transférée par des transitions $\Delta J, J+1$ vers le niveau vibrationnel supérieur durant l'impulsion puis retombe dans le niveau fondamental après l'impulsion. Il en résulte une orientation du niveau fondamental plus efficace que celle du cas non résonnant seul, la population du niveau excité après l'impulsion restant faible.

Cette stratégie nécessite cependant une fréquence particulière dans l'infrarouge lointain (de l'ordre du micromètre). La réalisation expérimentale de cette stratégie semble cependant hors de portée de notre laboratoire car la production de telles impulsions infrarouges ultracourtes intenses nécessite un laser à électrons libres (ou FEL). D'autres techniques utilisent un amplificateur paramétrique optique mais les énergies délivrées sont faibles (de l'ordre de quelques nJ à quelques microjoules) ou encore des cristaux organiques. Nous avons également travaillé sur des stratégies de contrôle de l'orientation à l'aide d'impulsions non résonantes qui n'ont pas été présentées dans ce manuscrit. Deux types de stratégies ont été envisagées : la première consiste à employer un train d'impulsions (une bi-impulsion pouvant suffire) et l'autre repose sur une mise en forme spectrale combinée à un algorithme génétique. Il a alors été montré qu'une stratégie efficace pour les molécules de faible hyperpolarisabilité consistait à l'emploi d'une impulsion bi-couleur précédée d'une impulsion monochromatique à un délai équivalent au quart ou au trois-quarts de la période rotationnelle T_r de la molécule. Cette stratégie repose sur la séparation de la réponse orientationnelle des niveaux rotationnels pairs ou impairs initiaux. Lorsque le délai entre les deux impulsions est de $T_r/4$, seule la réponse d'orientation des niveaux impairs initiaux subsiste tandis que pour un délai de $3 T_r/4$, c'est l'inverse qui se produit et seuls les niveaux pairs initiaux sont orientés. Il en résulte alors une orientation macroscopique efficace, robuste avec la température, même à température ambiante. L'interprétation que nous donnons de ce phénomène n'est pour l'instant que qualitative, un modèle théorique plus cohérent est en cours d'étude. La réalisation expérimentale de cette technique est encore en cours de réalisation et a été présentée lors du dernier chapitre. Dans ce contexte nous avons présenté lors du chapitre 4 une technique de polarisation bi-dimensionnelle monocoup de mesure de l'alignement ou FTOP que j'ai mise en place durant ma thèse avec l'aide d'Edouard Hertz et la collaboration de Vincent Loriot. Cette technique repose sur une conversion espace-temps similaire aux techniques d'auto-corrélation. Il a été montré qu'il s'agissait d'une technique rapide de détection bi-dimensionnelle de l'alignement qui apporte de plus des renseignements sur la dimension spatiale transversale de l'impulsion. La rapidité de la technique en fait un candidat privilégié lors d'une expérience d'optimisation. L'expérience devrait cependant être effectuée en jet moléculaire car l'optimisation de l'alignement nécessite en général des tempéra-

tures assez basses pour que la saturation de l'alignement soudain (ou dirac) soit atteinte. A température ambiante, la saturation de l'alignement n'est en général atteinte que pour des valeurs d'éclairement relativement élevées ($> 300 \text{ TW/cm}^2$ pour CO par exemple). A ces températures, d'autres phénomènes caractéristiques de champs intenses tels que la filamentation ou l'ionisation deviennent significatifs. On peut aussi imaginer un développement supplémentaire de la technique polarisation bi-dimensionnelle consistant à employer des impulsions croisées à 90 degrés suivant les trois directions de l'espace, soit deux impulsions sondes et une impulsion pompe afin d'obtenir une caractérisation 3D de l'alignement (2 dimensions spatiales et une temporelle). Finalement, j'aimerais préciser que d'autres travaux sont encore en cours d'étude et n'ont pas été présentés dans cet ouvrage. Je me suis particulièrement intéressé aux états cibles de l'orientation et de l'alignement tridimensionnelle, c'est à dire les états réalisant le minimum d'incertitude angulaire suivant les trois axes de la molécule à la fois (orientation 3D). Il semble qu'un alignement ou orientation 3D parfaite suivant les trois axes soit impossible à réaliser d'un point de vue théorique (à cause du principe d'incertitude). Les états cibles correspondants sont trouvés sous la forme d'une combinaison linéaire d'états $|JKM\rangle$ tels que $J = M = K$. Ce résultat est encore à vérifier. Finalement j'aimerais souhaiter beaucoup de chance à la personne qui prendra la relève de l'expérience d'orientation que j'ai présenté lors du dernier chapitre car l'expérience n'est pas évidente à réaliser. L'emploi d'un jet moléculaire (qui fonctionne actuellement dans notre laboratoire) et d'une technique d'imagerie augmentera certainement les chances de réussite de l'expérience.

Bibliographie

- [1] H. J. Loesh and A. Remscheid. **Brute force in molecular reaction dynamics : A novel technique for measuring steric effects.** *J. Chem. Phys.*, **93** :4779, (1990).
- [2] D. Pinkham and R. R. Jones. **Intense laser ionization of transiently aligned CO.** *Phys. Rev. A*, **72** :023418, (2005).
- [3] D. Zeidler, A. Staudte, A. B. Bardon, D. M. Villeneuve, R. Dorner, and P. B. Corkum. **Controlling Attosecond Double Ionization Dynamics via Molecular Alignment.** *Phys. Rev. Lett.*, **20** :203003, (2005).
- [4] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. **Theory of molecular tunneling ionization.** *Phys. Rev. A*, **66** :033402, (2002).
- [5] J. J. Larsen, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. **Controlling the Branching Ratio of Photodissociation Using Aligned Molecules.** *Phys. Rev. Lett.*, **83** :1123–1126, (1999).
- [6] N. Hay, R. Velotta, M. Lein, R. de Nalda, E. Heesel, M. Castillejo, and J. P. Marangos. **High-order harmonic generation in laser-aligned molecules.** *Phys. Rev. A*, **65** :053805, (2002).
- [7] K. Miyazaki, M. Kaku, G. Miyaji, A. Abdurrouf, and F.H. Faisal. **Field-Free Alignment of Molecules Observed with High-Order Harmonic Generation.** *Phys. Rev. Lett.*, **95** :243903, (2005).
- [8] X. X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. **Role of molecular orbital symmetry on the alignment dependence of high-order harmonic generation with molecules.** *Phys. Rev. A*, **71** :061801, (2005).
- [9] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos, and P. L. Knight. **Interference effects in high-order harmonic generation with molecules.** *Phys. Rev. A*, **66** :023805, (2002).

- [10] J. Itatani, D. Zeidler, J. Levesque, Michael Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. **Controlling High Harmonic Generation with Molecular Wave Packets.** *Phys. Rev. Lett.*, **94** :123902, (2005).
- [11] W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters, M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, R. Taieb, J. Caillat, A. Maquet, P. Monchicourt, B. Carre, and P. Salieres. **Coherent control of attosecond emission from aligned molecules.** *Nature Physics*, **4** :545–549, (2008).
- [12] R. A. Bartels, T. C. Weinacht, N. Wagner, M. Baertschy, C. H. Greene, M. Murnane, and H. C. Kapteyn. **Phase Modulation of Ultrashort Light Pulses using Molecular Rotational Wave Packets.** *Phys. Rev. Lett.*, **88** :013903, (2001).
- [13] M. Spanner and M. Y. Ivanov. **Optimal generation of single-dispersion precompensated 1-fs pulses by molecular phase modulation.** *Opt. Lett.*, **28** :576–578, (2003).
- [14] O. Masihzadeh, M. Baertschy, and R. A. Bartels. **Optimal single-pulse excitation of rotational impulsive molecular phase modulation.** *Opt. Express*, **14** :2520–2532, (2006).
- [15] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. **Tomographic imaging of molecular orbitals.** *Nature Physics*, **432** :867–871, (2004).
- [16] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and E. A. Shapiro. **Phase Control of Rotational Wave Packets and Quantum Information.** *Phys. Rev. Lett.*, **23** :233601, (2004).
- [17] K. H. Kramer and R. B. Bernstein. **Focusing and Orientation of Symmetric-Top Molecules with the Electric Six-Pole Field.** *J. Chem. Phys.*, **42** :767, 1965.
- [18] B. Friedrich and D. R. Herschbach. **Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states.** *Nature*, **353** :412, (1991).
- [19] B. G. Katsnelson B. A. Zon. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **69** :1166–1178, (1975).
- [20] D. Normand, L. A. Lompre, and C. Cornaggia. **Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment.** *J. Phys. B*, **25** :L497, (1992).

- [21] B. Friedrich and D. Herschbach. **Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields.** *Phys. Rev. Lett.*, **74** :4623, 1995.
- [22] T. Seideman. **Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets.** *Phys. Rev. Lett.*, **83** :4971–4974, (1999).
- [23] B. Friedrich and Herschbach. **Manipulating molecules via combined static and laser fields.** *J. Phys. Chem. A*, **103** :10280–10288, (1999).
- [24] J. S. Baskin, P. M. Felker, and A. H. Zewail. **Doppler-free time-resolved polarization spectroscopy of large molecules : Measurement of excited state rotational constants.** *J. Chem. Phys.*, **84** :4708, (1986).
- [25] J. Ortigoso, M. Rodríguez, M. Gupta, and B. Friedrich. **Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field.** *J. Chem. Phys.*, **110** :3870, (1999).
- [26] E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, D. Via F., and R. Chaux. **Quantum control of ground-state rotational coherence in a linear molecule.** *Phys. Rev. A*, **61** :033816, (2000).
- [27] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. **Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I₂.** *Phys. Rev. Lett.*, **87** :153902, (2001).
- [28] K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. **Two-pulse alignment of molecules.** *J. Phys. B*, **37** :L43–L48, 2004.
- [29] M. Leibscher, I. Sh. Averbukhand, and H. Rabitz. **Enhanced molecular alignment by short laser pulses.** *Phys. Rev. A*, **69** :013402, 2004.
- [30] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, and L. Banares. **Adaptive control of molecular alignment.** *Phys. Rev. A*, **73** :031401, (2006).
- [31] Arnaud Rouzée, Edouard Hertz, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. **Towards the adaptive optimization of field-free molecular alignment.** *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **41** :074002, (2008).

- [32] E. Hertz, A. Rouzée, S. Guérin, B. Lavorel, and O. Faucher. **Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses.** *Phys. Rev. A*, **75** :031403, (2007).
- [33] J. G. Underwood, B. J. Sussman, and A. Stolow. **Field-Free Three Dimensional Molecular Axis Alignment.** *Phys. Rev. Lett.*, **94** :143002, 2005.
- [34] E. Péronne, M. D. Poulsen, C. Z Bisgaard, H. Stapelfeld, and T. Seideman. **Nonadiabatic Alignment of Asymmetric Top Molecules : Field-Free Alignment of Iodobenzene.** *Phys. Rev. Lett.*, **91** :043003, 2004.
- [35] T. Kanai and H. Sakai. **Numerical simulations of molecular orientation using strong, nonresonant, two-color laser fields.** *J.Chem.Phys.*, **115** :5492, (2001).
- [36] O. Ghafur, A. Rouzée, A. Gijsbertsen, W. K. Siu, S. Solte, and M. J. J. Vrakking. **Impulsive orientation and alignment of quantum-state-selected NO molecules.** *Nature physics*, **5** :289–293, 2009.
- [37] M. J. J. Vrakking and S. Stolte. **Coherent control of molecular orientation.** *Chem. Phys. Lett.*, **271** :209–215, (1997).
- [38] C. M. Dion, A. D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda, and Y. Fujimura. **Two-frequency IR laser orientation of polar molecules. Numerical simulations for HCN.** *Chem. Phys. Lett.*, **302** :215, 1999.
- [39] R. N. Zare. *Angular momentum : Understanding spatial aspects in chemistry and physics.* Wiley-Interscience, (1988).
- [40] C. Cohen-Tannoudji et al. *Mecanique quantique I et II.* Hermann, (1977).
- [41] S. Ramakrishna and T. Seideman. **Intense Laser Alignment in Dissipative Media as a Route to Solvent Dynamics.** *Phys. Rev. Lett.*, **95** :113001, (2005).
- [42] T. Viellard, F. Chaussard, D. Sugny, B. Lavorel, and O. Faucher. **Field free molecular alignment of CO₂ mixtures in presence of collisional relaxation.** *J.Raman.Spectroscopy*, **10.1002**, (2008).
- [43] J. H. Posthumus. **The dynamics of small molecules in intense laser fields.** *Reports on Progress in Physics*, **67** :623, (2004).

- [44] E. Wells, Merrick J. DeWitt, and R. R. Jones. **Comparison of intense-field ionization of diatomic molecules and rare-gas atoms.** *Phys. Rev. A*, **66** :013409, (2002).
- [45] A. Couairon. **Dynamics of femtosecond filamentation from saturation of self-focusing laser pulses.** *Phys. Rev. A*, **68** :015801, (2003).
- [46] S. Guerin, A. Rouzée, and E. Hertz. **Ultimate field-free molecular alignment by combined adiabatic-impulsive field design.** *Physical review A*, **77** :1050–2947, (2008).
- [47] H. J. Loesh and A. Remscheid. **Reactive scattering of potassium from oriented and isotropic methyl iodide molecules.** *J. Phys. Chem.*, **95** :8194, (1991).
- [48] J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach. **Perpendicular spectra of oriented linear molecules.** *Phys. Rev. Lett.*, **68** :1299, (1992).
- [49] R. Tehini and D. Sugny. **Field-free molecular orientation by non-resonant and quasi-resonant two-color laser pulses.** *Phys. Rev. A*, **77** :023407, (2008).
- [50] S. De, I. Znakovskaya, D. Ray, F. Anis, Nora G. Johnson, I. A. Bocharova, M. Magrakvelidze, B. D. Esry, C. L. Cocke, I. V. Litvinyuk, and M. F. Kling. **Field-Free orientation of CO molecules by femtosecond two-colours laser Fields.** *Phys. Rev. Lett.*, 103, 2009.
- [51] A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai. **Laser-Field-Free Molecular Orientation.** *J.Chem.Phys.*, **101** :013001, (2008).
- [52] T. Kanai and H. Sakai. **Numerical simulations of molecular orientation using strong, nonresonant, two-color laser fields.** *J. Chem. Phys.*, **115** :5492, (2001).
- [53] H. Sekino and R. J. Bartlett. **Molecular hyperpolarizabilities.** *J. Chem. Phys.*, **98** :3022, (1993).
- [54] T. Pluta. **Nonlinear electric properties of alkali metal halides.** *Mol. Phys.*, **99** :1535, (2001).
- [55] C. A. Burrus and W. Gordy. **One-to-two millimeter wave spectroscopy. III. NO and DI.** *Phys. Rev.*, **92**, (1953).
- [56] A. S. Meijer, Y. Zhang, D. H. Parker, W. J. van der Zande, A. Gijbbersen, and M. J. J. Vrakking. **Controlling rotational state**

- distribution using two pulses stimulated raman excitation. *Phys. Rev. A*, **76** :023411, (2007).
- [57] H. Hasegawa and Y. Ohshima. **Decoding the state distribution in non adiabatic rotational excitation by a non resonant intense laser field.** *Phys. Rev. A*, **74** :061401, (2006).
- [58] J. R. Lalane, A. Ducasse, and S. Kielich. *Interaction laser molecules.* Polytechnica, (1994).
- [59] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure : Spectra of Diatomic Molecules.* Reitell Press, (2008).
- [60] G. Maroulis. **Electric Polarizability and Hyperpolarizability of Carbon Monoxide.** *J. Chem. Phys.*, **100** :13466, 1996.
- [61] G. Maroulis. **A systematic study of basis set, electron correlation, and geometry effects on the electric multipole moments, polarizability, and hyperpolarizability of HCl.** *J. Chem. Phys.*, **108** :5432, 1997.
- [62] G. Maroulis. **Static electric polarizability and hyperpolarizability of BCl.** *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34** :3727, (2001).
- [63] E. J. Brown, Q. Zhang, and M. Dantus. **Femtosecond transient-grating techniques : Population and coherence dynamics involving ground and excited states.** *J. Chem. Phys.*, **110** :5772, (1998).
- [64] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. **Optical gratings induced by field-free alignment of molecules.** *Phys. Rev. A*, **30** :013419, (2007).
- [65] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. **Suppression of plasma contribution in Femtosecond Degenerate Four-wave Mixing (fs-DFWM) at high intensity.** *J. Raman Spectroscopy*, **38** :969, (2007).
- [66] M. Campbell, T. Binsky, and R. Jones. **Single-shot detection of wavepacket evolution.** *Opt. Express*, **1** :197–202, (1997).
- [67] Y. Paskover, I. S. Averbukh, and Y. Prior. **Single-shot two dimensional time resolved coherent anti Stokes Raman Scattering.** *Opt. Express*, **15** :1700–1705, (2007).

- [68] S. Zamith, Z. Ansari, F. Lepine, and M. J. J. Vrakking. **Single-shot measurement of revival structures in femtosecond laser-induced alignment of molecules.** *Opt. Lett.*, **30** :2326–2328, (2005).
- [69] K. Hartinger and R. A. Bartels. **Single-shot measurement of ultrafast time-varying phase modulation induced by femtosecond laser pulses with arbitrary polarization.** *Appl.Phys.Lett.*, **92** :21126, (2008).
- [70] Y. H. Chen, S. Varma, A. York, and H. M. Milchberg. **Single-shot, space- and time-resolved measurement of rotational wavepacket revivals in H₂, D₂, N₂, O₂, and N₂O.** *Opt. Express*, **15** :11341–11357, (2007).
- [71] M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya. **Femtosecond time-resolved optical polarigraphy : imaging of the propagation dynamics of intense light in a medium.** *Opt. Lett.*, **24** :850–852, (1999).
- [72] M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya. **Analysis of instantaneous profiles of intense femtosecond optical pulses propagating in helium gas measured by using femtosecond time-resolved optical polarigraphy.** *Phys. Rev. A*, **64** :033813, (2001).
- [73] M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya. **Femtosecond time-resolved optical polarigraphy : imaging of the propagation dynamics of intense light in a medium.** *Opt. Lett.*, **24** :850–852, (1999).
- [74] H. Kumagai, S. H. Cho, K. Ishikawa, K. Midorikawa, M. Fujimoto, S. Aoshima, and Y. Tsuchiya. **Observation of the complex propagation of a femtosecond laser pulse in a dispersive transparent bulk material.** *J. Opt. Soc. Am. B*, **20** :597–602, (2003).
- [75] V. Lorient, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel. **Measurement of high order Kerr refractive index of major air components.** *Opt. Express*, **17** :13429–13434, (2009).
- [76] V. Lorient, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel. **Measurement of high order Kerr refractive index of major air components : erratum.** *Opt. Express*, **18** :3011–3012, (2010).

- [77] V. Renard, O. Faucher, and B. Lavorel. **Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross defocusing** . *Opt. Lett.*, **30** :70–72, (2005).
- [78] T. Zuo and A. D. Bandrauk. **Phase control of molecular ionization : H_2^+ and H_3^{2+} in intense two-color laser fields** . *Physical Review A*, **54** :3254, (1996).
- [79] U. Andiel, G. D. Tsakiris, E. Cormier, and K. Witte. **High order harmonic amplitude modulation in two colours phase-controlled frequency mixing**. *Europhys. Lett.*, **47** :47–48, (1999).
- [80] D. Daems, S. Guérin, E. Hertz, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. **Field-Free Two-Direction Alignment Alternation of Linear Molecules by Elliptic Laser Pulses**. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :063005, (2005).
- [81] M. Lapert, E. Hertz, S. Guérin, and D. Sugny. **Field-free permanent molecular planar alignment**. *Phys. Rev. A*, **80** :051403, (2009).
- [82] A. Rouzée, S. Guérin, O. Faucher, and B. Lavorel. **Field-free molecular alignment of asymmetric top molecules using elliptically polarized laser pulses**. *Phys. Rev. A*, **77** :043412, (2008).
- [83] M. P. de Miranda and F. Javier Aoiz. **Interpretation of Quantum and Classical Angular Momentum Polarization Moments**. *Phys. Rev. Lett.*, **93** :083201, (2004).
- [84] M. Artamonov and T. Seideman. **Theory of three-dimensional alignment by intense laser pulses**. *J. Chem. Phys.*, **128** :154313, (2008).
- [85] E. Hamilton, T. Seideman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt.
- [86] J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman. **Three Dimensional Alignment of Molecules Using Elliptically Polarized Laser Fields**. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :2470, 2000.
- [87] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, A. Stolow, and J. G. Underwood. **Field-Free Three-Dimensional Alignment of Polyatomic Molecules**. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :173001, 2006.
- [88] D. Daems, S. Guerin, E. Hertz, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. **Field-Free Two-Direction Alignment Alternation of Li-**

- near Molecules by Elliptic Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :063005, 2005.
- [89] N. Owschimikow, B. Schmidt, and N. Schwentner. **State selection in non resonantly excited wave packets by tuning from non-adiabatic to adiabatic interaction.** *Phys. Rev. A*, **80** :153601, (2009).
- [90] V. Renard. *Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées.* PhD thesis, Université de Bourgogne, (2005).
- [91] J. S. Baskin and A. H. Zewail. **Molecular Structure and Orientation :Concepts from Femtosecond Dynamics.** *J. Phys .Chem. A*, **105** :3680–3692, (2001).
- [92] F. Rosca-Pruna, E. Springate, H. L. Offerhaus, M. Krishnamurthy, N. Farid, C. Nicole, and M. J. J. Vrakking. **Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I2.** *Phys. Rev. Lett.*, **87** :153902, (2001).
- [93] F. Rosca-Pruna, E. Springate, H. L. Offerhaus, M. Krishnamurthy, N. Farid, C. Nicole, and M. J. J. Vrakking. **Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields : I. Experimental results.** *J. Phys. B*, **34** :4919, (2001).
- [94] E. Springate, F. Rosca-Pruna, H. L. Offerhaus, M. Krishnamurthy, and M. J. J. Vrakking. **Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields : II. Numerical modelling.** *J. Phys. B*, **34** :4939, (2001).
- [95] V. Renard, M. Renard, S. Guerin, Y. T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, and H. R. Jauslin. **Postpulse Molecular Alignment Measured by Weak Field Polarization Technique.** *Phys. Rev. Lett.*, **90** :153601, (2003).
- [96] A. Rouzée, V. Renard, B. Lavorel, and O. Faucher. **Laser spatial profile effects in measurements of impulsive molecular alignment.** *J. Phys. B*, **38** :2329–2335, (2005).
- [97] D. Zeidler et al. **Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies.** *Phy. Rev. A*, **64** :023420, (2001).
- [98] Richard S. Judson and Herschel Rabitz. **Teaching lasers to control molecules.** *Phys. Rev. Lett.*, **68** :1500–1503, (1992).

- [99] Xi Chu and Shih-I Chu. **Optimization of high-order harmonic generation by genetic algorithm and wavelet time-frequency analysis of quantum dipole emission.** *Phys. Rev. A*, **64** :021403, (2001).
- [100] Robert J. Levis, Getahun M. Menkir, and Herschel Rabitz. **Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses.** *Science*, **292** :709–713, (2001).
- [101] M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. **Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses.** *Phys. Rev. A*, **69** :043401, (2004).
- [102] J. Vaughan, T. Feurer, K. Stone, and K. Nelson. **Analysis of replica pulses in femtosecond pulse shaping with pixelated devices.** *J. Chem. Phys.*, **14** :1314–1328, (2006).
- [103] F. Frei, R. Bloch, and T. Feurer. **Space-Time Coupling in Femtosecond Scalar and Vector Pulse Shaping.** page ThE34, (2010).
- [104] H. Stapelfeldt and T. Seideman. **Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses.** *Rev. Mod. Phys.*, **75** :543, (2003).
- [105] Tamar Seideman. **On the dynamics of rotationally broad spatially aligned wave packets.** *J. Chem. Phys.*, **115**, (2001).
- [106] T. Seideman and E. Hamilton. **Non adiabatic alignment by intense pulses. Concept theory and directions.** *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **52** :289, (2006).
- [107] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, S. Guerin, and H. R. Jauslin. **Time-dependent unitary perturbation theory for intense laser-driven molecular orientation.** *Phys. Rev. A*, **69** :043407, (2004).
- [108] S. Guerin, L. P. Yatsenko, H. R. Jauslin, O. Faucher, and B. Lavorel. **Orientation of Polar Molecules by Laser Induced Adiabatic Passage.** *Phys. Rev. Lett.*, **88** :233601, (2002).
- [109] J. Ortigoso, M. Rodriguez, M. Gupta, and B. Friedrich. **Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field.** *J. Chem. Phys.*, **110** :3870, (1999).

- [110] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, P. Rozmej, and R. Arvieu. **Semi-classical catastrophes and cumulative angular squeezing of a kicked quantum rotor.** *Phys. Rev. A*, **69** :032102, (2004).
- [111] M. Volkmer, C. Meier, J. Lieschke, A. Mihill, M. Fink, and N. Bowering. **Orientation dependence of the differential cross section in elastic electron scattering from CH₃I molecules.** *Phys. Rev. A*, **53** :1457–1468, (1996).
- [112] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya. **Selective Ionization of Oriented Nonpolar Molecules with Asymmetric Structure by Phase-Controlled Two-Color Laser Fields.** *Phys. Rev. Lett.*, **96** :173001, (2006).
- [113] H. Ohmura, F. Ito, and M. Tachiya. **Phase-sensitive molecular ionization induced by a phase-controlled two-color laser field in methyl halides.** *Phys. Rev. A*, **74** :043410, (2006).
- [114] S. R. Gandhi, T. J. Curtiss, and R. B. Bernstein. **Asymmetry of the Polarized-Laser-Induced Photofragmentation of Oriented CH₃I Molecules.** *Phys. Rev. Lett.*, **59** :2951–2954, (1987).
- [115] H. Ohmura, T. Nakanaga, and M. Tachiya. **Coherent Control of Photofragment Separation in the Dissociative Ionization of IBr.** *Phys. Rev. Lett.*, **92** :113002, (2004).
- [116] J. Beermann, S. I. Bozhevolnyi, V. G. Bordo, and H. G. Rubahn. **Two-photon mapping of local molecular orientations in hexaphenyl nanofibers.** *Optics Communications*, **237** :423 – 429, (2004).
- [117] E. Gershnel, I. Sh. Averbukh, and R. J. Gordon. **Enhanced molecular orientation induced by molecular antialignment.** *Phys. Rev. A*, **74** :053414, (2006).
- [118] D. V. Zhdanov and V. N. Zadkov. **Laser-assisted molecular orientation in gaseous media : new possibilities and applications.** *New Journal of Physics*, **11** :105041, (2009).
- [119] W. H. Hu, C. C. Shu, Y. C. Han, K. J. Yuan, and S. L. Cong. **Enhancement of molecular field-free orientation by utilizing ro-vibrational excitation.** *Chemical Physics Letters*, **474** :222 – 226, (2009).

- [120] H. Sekino and R. J. Bartlett. **Frequency-dependent hyperpolarizabilities in the coupled-cluster method : the Kerr effect for molecules.** *Chemical Physics Letters*, **234** :87–93, (1995).
- [121] D. Xenides and G. Maroulis. **Electric polarizability and hyperpolarizability of BrCl.** *J. Phys. B*, **39** :3629, 2006.
- [122] N. A. van Dantzig, P. C. M. Planken, and H. J. Bakker. **Far-infrared second-harmonic generation and pulse characterization with the organic salt DAST.** *Opt. Lett.*, **Far-infrared second-harmonic generation and pulse characterization with the organic salt DAST** :466–468, (1998).
- [123] R. Nagai, R. Hajima, N. Nishimori, N. Kikuzawa, M. Sawamura, and E. Minehara. **Intense ultrashort pulse generation using the JAERI far-infrared free electron laser.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **483** :129–133, (2002).
- [124] D. Sugny, C. Kontz, M. Ndong, Y. Justum, G. Dive, and M. Desouter-Lecomte. **Laser control in a bifurcating region.** *Phys. Rev. A*, **74** :043419, 2006.
- [125] I. S. Averbukh and R. Arvieu. **Between optimal control theory and local control.** *Phys. Rev. Lett.*, **87** :163601, 2001.
- [126] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann. **Laser-induced population transfer by adiabatic passage techniques.** *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **52** :763, 2001.
- [127] W. Zhu and H. Rabitz. **Noniterative algorithms for finding quantum optimal controls.** *J. Chem. Phys.*, **110** :7142, 1999.
- [128] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guerin, and H. R. Jauslin. **Laser control for the optimal evolution of pure quantum states.** *Phys. Rev. A*, **71** :063402, 2005.
- [129] D. Sugny, C. Kontz, and H. R. Jauslin. **Target states and control of molecular alignment in a dissipative medium.** *Phys. Rev. A*, **74** :053411, 2006.
- [130] J. Salomon, C. M. Dion, and G. Turinici. **Optimal molecular alignment and orientation through rotational ladder climbing.** *J. Chem. Phys.*, **123** :144310, 2005.

- [131] Y. Ohtsuki, G. Turinici, and H. Rabitz. **Generalized monotonically convergent algorithms for solving quantum optimal control problems.** *J. Chem. Phys.*, 120 :5509, 2004.
- [132] W. Zhu and H. Rabitz. **A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator.** *J. Chem. Phys.*, 109 :385, 1998.
- [133] Y. Ohtsuki, W. Zhu, and H. Rabitz. **Monotonically convergent algorithm for quantum optimal control with dissipation.** *J. Chem. Phys.*, 110 :9825, 1999.
- [134] Y. Maday and G. Turinici. **New formulations of monotonically convergent quantum control algorithms.** *J. Chem. Phys.*, 118 :8191, 2003.
- [135] E. Tokunaga, A. Terasaki, and T. Kobayashi. **Induced phase modulation of chirped continuum pulses studied with a femtosecond frequency-domain interferometer.** *Opt. Lett.*, 18 :370–372, (1993).
- [136] J. Ortigoso. **Multiconfigurational pseudo-Hartree approach for the (t, t') propagator of a molecule in short laser fields.** *Phys. Rev. A*, 70 :055401, 2004.
- [137] J. P. Cryan, P. H. Bucksbaum, and N. Ryan. **Field-free alignment in repetitively kicked nitrogen gas.** *Phys. Rev. A*, 80 :063412, 2004.
- [138] I. Sh. Averbukh and R. Arvieu. **Angular Focusing, Squeezing, and Rainbow Formation in a Strongly Driven Quantum Rotor.** *Phys. Rev. Lett.*, 87 :163601, 2001.
- [139] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C. M. Dion, S. Guérin, and H. R. Jauslin. **Laser control for the optimal evolution of pure quantum states.** *Phys. Rev. A*, 71 :063402, (2005).
- [140] A. Ben Haj-Yedder, A. Auger, C. M. Dion, E. Cancès, A. Keller, C. L. Bris, and O. Atabek. **Numerical optimization of laser fields to control molecular orientation.** *Phys. Rev. A*, 66 :063401, 2002.
- [141] C. M. Dion, A. D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda, and Y. Fujimura. **Two-frequency IR laser orientation of polar mo-**

BIBLIOGRAPHIE

lecules. Numerical simulations for HCN. *Chem. Phys. Lett.*, **302** :215, (1999).

- [142] B. Sheehy, B. Walker, and L. F. DiMauro. **Phase control in the Two-color Photodissociation of HD^+ .** *Phys. Rev. Lett.*, **47** :47–48, (1999).