



Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brèves mises en forme

Mathias Renard

► To cite this version:

Mathias Renard. Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brèves mises en forme. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Bourgogne, 2004. Français. NNT : . tel-00008277

HAL Id: tel-00008277

<https://theses.hal.science/tel-00008277>

Submitted on 27 Jan 2005

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

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

Thèse

présentée par

MATHIAS RENARD

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en PHYSIQUE

**Contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par
impulsions laser ultra-brèves mises en forme**

Soutenue le 30 septembre 2004 devant le jury composé de :

Manuel Joffre	Professeur chargé de cours à l'Ecole Polytechnique	Rapporteur
Bertrand Girard	Professeur à l'Université Paul Sabatier	Rapporteur
Jean-Paul Chambaret	Chercheur au Laboratoire d'Optique Appliquée	Examineur
Hans-Rudolf Jauslin	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
Bruno Lavorel	Directeur de Recherche C.N.R.S à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Olivier Faucher	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB)

UMR CNRS 5027

Faculté des Sciences Mirande

BP 47870-21078 Dijon-France

Ce mémoire de thèse est basé sur les publications suivantes :

Chapitre III : *An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques.*
S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas and X. Michaut.
Chemical Physics Letters **369**, 318 (2003).

Chapitre V : *Pulse trains produced by phase-modulation of ultrashort optical pulses : tailoring and characterization.*
M. Renard, R. Chaux, B. Lavorel and O. Faucher.
Optics Express **12**, 473 (2004).

Chapitre VI : *Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses.*
M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel and O. Faucher.
Physical Review A **69**(4), 43401 (2004).

Contrôle de paquets d'ondes rotationnels par impulsions laser ultrabrèves modulées en phase.
M. Renard, E. Hertz, B. Lavorel et O. Faucher.
Soumis à Journal of Physique IV.

Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique.
V. Renard, M. Renard, S. Guerin, Y.T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, H.R. Jauslin.
Physical Review Letters **90**, 153601 (2003).

Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment.
V. Renard, M. Renard, A. Rouzée, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher.
A paraître dans Physical Review A.

Control of field-free molecular alignment by shaped laser pulses.
M. Renard, E. Hertz, S. Guerin, H.R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher.
Soumis à Physical Review Letters.

Table des matières

CHAPITRE I - PRESENTATION GENERALE DE LA THESE.....	9
--	----------

CHAPITRE II - CARACTERISATION D'IMPULSIONS LUMINEUSES ULTRA-BREVES ET SYSTEME LASER	13
--	-----------

II.1. IMPULSIONS LUMINEUSES ULTRA-BREVES.....	14
II.1.1. DEFINITIONS DES GRANDEURS.....	14
II.1.2. PROPAGATION.....	16
II.1.2.1. Propagation en régime linéaire dans un milieu dispersif.....	16
II.1.2.2. Propagation en régime non-linéaire (auto-modulation de phase).....	18
II.2. CARACTERISATION	20
II.2.1. INTRODUCTION	20
II.2.2. CORRELATION CROISEE DU TROISIEME ORDRE.....	21
II.2.3. LA METHODE SPIDER	23
II.2.3.1. Principe de l'interférométrie spectrale à décalage.....	23
II.2.3.2. Procédure d'extraction de la phase spectrale.....	25
II.2.3.3. Réalisation expérimentale du décalage spectral	27
II.2.3.4. Conditions sur $\delta\omega$ et τ	29
II.2.3.5. Dispositif expérimental.....	30
II.2.3.6. Procédure de calibration.....	31
II.2.3.7. Sensibilité et fiabilité du dispositif.....	31
II.3. SYSTEME LASER	32

CHAPITRE III - DETERMINATION D'INDICES DE REFRACTION NON-LINEAIRE PAR CARACTERISATION D'IMPULSIONS AUTO-MODULEES EN PHASE	36
--	-----------

III.1. INTRODUCTION	37
III.2. PRINCIPE DE LA MESURE.....	37
III.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	40
III.3.1. MESURE DE LA DIMENSION DU FAISCEAU	40
III.3.2. MESURE DE LA PHASE TEMPORELLE.....	41
III.3.3. CONDITION SUR L'INTENSITE	43
III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	43
III.5. CONCLUSION.....	45

CHAPITRE IV - MISE EN FORME D'IMPULSIONS LUMINEUSES ULTRA-BREVES : PRINCIPE ET MISE EN ŒUVRE.....	46
--	-----------

IV.1. INTRODUCTION	47
IV.2. MISE EN FORME PAR FILTRAGE SPECTRAL.....	49
IV.2.1. PRINCIPE.....	49
IV.2.2. LIGNE 4-F A DISPERSION NULLE	50
IV.2.2.1. Présentation générale	50

IV.2.2.2. Choix des optiques.....	51
IV.2.2.3. Procédure d'alignement de la ligne.....	52
IV.2.2.4. Dispersion spatiale dans le plan de Fourier.....	56
IV.2.2.4.1. Modélisation.....	56
IV.2.2.4.2. Détermination expérimentale.....	59
IV.2.3. MODULATEURS DISPONIBLES.....	61
IV.2.4. MODULATEUR A CRISTAUX LIQUIDES PIXELLISE	61
IV.2.4.1. Dimensions du modulateur	61
IV.2.4.2. Principe de la modulation en phase par la cellule à cristaux liquides adressée électriquement	62
IV.2.4.3. Calibration de la réponse en phase du modulateur.....	63
IV.2.5. PROGRAMMATION DE PHASE SPECTRALE.....	68
IV.2.6. VALIDATION	69

CHAPITRE V - PRODUCTION ET CARACTERISATION DE TRAINS

D'IMPULSIONS ULTRA-BREVES..... 70

V.1. INTRODUCTION.....	71
V.2. MOTIVATIONS	72
V.3. GENERATION DE TRAINS D'IMPULSIONS.....	73
V.3.1. SAUT DE PHASE SPECTRALE CENTRE	73
V.3.2. PHASE SPECTRALE TRIANGULAIRE	77
V.3.3. PHASE SPECTRALE SINUSOÏDALE	83
V.4. CONCLUSION	87

CHAPITRE VI - CONTROLE DE PAQUET D'ONDES ROTATIONNELS (LIMITE DE CHAMP FAIBLE) ET D'ALIGNEMENT MOLECULAIRE (REGIME DE CHAMP

FORT) PAR IMPULSIONS ULTRA-BREVES MISES EN FORME 92

VI.1. INTRODUCTION	93
VI.1.1. CONTROLE COHERENT.....	93
VI.1.2. PAQUET D'ONDES ROTATIONNEL ET ALIGNEMENT MOLECULAIRE	95
VI.2. CONTROLE DE PROCESSUS NON-LINEAIRE DU SECOND ORDRE EN REGIME PERTURBATIF	96
VI.2.1. CHAMP SPECTRAL DE SECOND ORDRE.....	96
VI.2.2. ABSORPTION A DEUX PHOTONS– GENERATION DE SECOND HARMONIQUE	98
VI.2.3. EXCITATION RAMAN STIMULEE NON RESONNANTE.....	102
VI.3. CONTROLE DE PAQUET D'ONDES ROTATIONNEL EN REGIME PERTURBATIF.....	107
VI.3.1. PRINCIPE DE LA DETECTION DU PAQUET D'ONDES.....	107
VI.3.1.1. Modèle	109
VI.3.1.2. Dispositif expérimental.....	111
VI.3.1.3. Dynamique du paquet d'ondes rotationnel de la molécule d'azote initié par une impulsion limitée par transformée de Fourier	112
VI.3.2. CONTROLE DE LA DYNAMIQUE DU PAQUET D'ONDES	116
VI.3.2.1. Objectif	116
VI.3.2.2. Stratégie de contrôle.....	117
VI.3.2.3. Résultats expérimentaux	119
VI.3.2.4. Modulation de phase spectrale équivalente.....	121
VI.3.2.5. Analyse temporelle	122
VI.3.2.6. Paramétrisation temporelle de la modulation.....	124
VI.4. CONTROLE DE L'ALIGNEMENT MOLECULAIRE EN REGIME DE CHAMP FORT	128
VI.4.1. MODELE	128
VI.4.1.1. Dynamique d'une molécule soumis à une impulsion laser ultra-brève non résonnante	128
VI.4.1.2. Quantité caractérisant l'alignement d'une molécule.....	131
VI.4.1.3. Quantité caractérisant l'alignement macroscopique d'un ensemble de molécules à l'équilibre thermodynamique	131

VI.4.1.4. Technique de mesure de l'alignement moléculaire macroscopique.....	132
VI.4.2. CONTROLE DE L'ALIGNEMENT MOLECULAIRE	133
VI.4.2.1. Extension de la stratégie de contrôle développée en champ faible	133
VI.4.2.2. Extinction de l'alignement moléculaire	138
VI.5. CONCLUSION.....	139
 <u>ANNEXE A : COMPLEMENTS DU CHAPITRE VI.....</u>	 <u>142</u>
 A.1. GENERATION D'UN PAQUET D'ONDES DE PARITE DONNEE.....	143
A.2. MODIFICATION DE LA PERIODICITE DU PAQUET D'ONDES.....	144
A.3. REPHASAGE DU PAQUET D'ONDES.....	145
 <u>CHAPITRE VII - CONCLUSION GENERALE</u>	 <u>146</u>
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 <u>148</u>

Chapitre I - *Présentation générale de la thèse*

Une multitude de phénomènes fascinants se déroulent sur des échelles de temps infinitésimales où la seconde apparaît littéralement comme une éternité. Par exemple, l'électron profite de cet intervalle de temps, minime aux yeux de l'homme, pour effectuer quatre cent millions de milliards de « tours » autour d'un noyau d'hydrogène. Pour suivre l'évolution de tels phénomènes, les chercheurs ont du attendre le développement technologique de lasers bien particuliers. Le télescope a ouvert la voie à l'exploration du cosmos et de ses dimensions astronomiques ; le microscope nous a révélé, quant à lui, le monde des petites dimensions. Pour explorer l'infiniment bref, il fallait un instrument d'une envergure comparable : c'est le laser à impulsions ultra-brèves qui allait remplir cette fonction essentielle. Ce dispositif a la particularité de pouvoir produire des « flashes » de lumière extrêmement courts, de l'ordre de quelques femtosecondes à la centaine de femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), composés d'un grand nombre de composantes spectrales verrouillées en phase. De la même manière qu'une lampe flash peut figer le mouvement d'un coureur sur une photographie, une impulsion laser ultra-brève peut capturer des mouvements ultra-rapides, tels que la vibration ou la rotation de molécules ou encore le mouvement des électrons. Dans les expériences typiques utilisant des lasers femtosecondes, une impulsion « pompe » initie un évènement, par exemple la vibration de molécules, puis une impulsion sonde interroge le système excité après un délai variable. En recueillant la lumière émise ou en analysant la lumière qui a interagi avec les molécules, il est possible de tirer des informations sur l'état du système à l'instant du passage de l'impulsion sonde. On obtient ainsi des séquences d'informations que l'on peut ensuite combiner pour former un « film » de l'évolution du système. Ce nouveau type d'expériences a ouvert la voie à une science nouvelle, généralement nommée femtochimie [1]. L'importance de la

femtochimie a été reconnue en 1999 alors que le chercheur Ahmed Zewail de Caltech recevait le prix Nobel de chimie pour ces travaux fondateurs dans ce domaine.

Parallèlement à l'exploration de la dynamique de processus moléculaire ou atomique, les impulsions ultra-brèves permettent également de contrôler ces processus : c'est le domaine du contrôle cohérent [2]. Le but du contrôle cohérent est d'optimiser l'efficacité d'un processus d'excitation d'un système quantique (atome, molécule,...) en adaptant judicieusement la forme de l'impulsion laser. Les premiers travaux ont été réalisés à l'aide d'impulsions laser nanosecondes ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$), mais c'est avec l'apparition des impulsions ultra-brèves et de dispositifs permettant leur mise en forme [3] que les potentialités de contrôle se sont considérablement étoffées.

C'est dans le cadre du contrôle cohérent de dynamiques moléculaires que s'inscrivent les travaux de cette thèse. L'irradiation de molécules linéaires (CO_2 , N_2 , CS_2 ...) par un champ laser ultra-bref intense conduit à un *alignement macroscopique* récurrent de l'axe des molécules le long de l'axe de polarisation du champ laser [4]. De manière générale, positionner angulairement une molécule dans l'espace présente des perspectives stimulantes dans de nombreux domaines, tels que les nanosciences ou encore l'optique moléculaire. L'alignement de molécules à l'état gazeux trouve déjà bon nombre d'application, dont notamment, la possibilité d'étudier la dépendance en orientation de processus en champs laser intenses [5], et la création de véritables *modulateurs moléculaires* [6]. Le contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules linéaires, aussi bien en régime de champ faible qu'en régime de champ fort, devrait ainsi élargir l'éventail des applications dans ce domaine.

La présentation de nos travaux est structurée comme suit :

- Le chapitre II rappelle les propriétés générales des impulsions ultra-brèves, leur propagation en régime d'interaction linéaire et non-linéaire. Deux dispositifs (SPIDER, corrélation croisée du troisième ordre) permettant de caractériser les impulsions ultra-brèves ainsi que la chaîne laser du laboratoire sont également présentée dans ce chapitre.

- Une application *originale* du dispositif SPIDER est ensuite exposée dans le chapitre III : la mesure quantitative d'indice de réfraction non-linéaire basée sur la caractérisation complète d'impulsions auto-modulées en phase. Les résultats d'expériences menées sur deux solvants, le CS₂ et le toluène, sont présentés.

- Le chapitre IV est consacré à la mise en forme d'impulsions lumineuses ultra-brèves. Le principe de la mise en forme dans le domaine spectral et sa mise en œuvre expérimentale à l'aide d'un modulateur spatial de lumière à cristaux liquides sont exposés.

- Le chapitre V présente la production de trains et de doublets d'impulsions par contrôle de la phase spectrale d'impulsions lasers ultra-brèves. Les profils temporels réalisés expérimentalement, largement impliqués dans le domaine du contrôle cohérent, sont caractérisés avec le dispositif SPIDER. Une analyse mathématique des profils temporels associés aux différents types de modulations est effectuée. Les intérêts quant à l'emploi de modulation de phase spectrale pour générer les séquences d'impulsions sont discutés.

- Le chapitre VI est consacré au contrôle de paquet d'ondes rotationnel de molécules linéaires par impulsions ultra-brèves mises en forme. Les potentialités offertes par les paquets d'ondes rotationnel et par l'alignement moléculaire qui en découle pour un grand nombre d'applications sont exposées. Le contrôle de processus à deux photons en régime perturbatif, par modulation de la phase spectrale, impliqué dans la formation de paquet d'ondes rotationnel sous forme de transitions Raman stimulée, est ensuite présenté. Une stratégie de contrôle, visant à exciter sélectivement l'ensemble des modes Raman d'une parité donnée, est établie. La mise en œuvre expérimentale de cette stratégie est d'abord réalisée pour la molécule d'azote (N₂) en champ faible. La dynamique du paquet d'ondes est observée en mesurant l'anisotropie de l'échantillon moléculaire via une impulsion sonde décalée temporellement. Une analyse temporelle du processus de contrôle est également exposée. L'extension de la stratégie de contrôle est enfin appliquée à l'alignement moléculaire (champ fort).

Chapitre II - Caractérisation d'impulsions lumineuses ultra-brèves et système laser

Ce deuxième chapitre est dédié aux propriétés générales des impulsions ultra-brèves, de leur propagation à leur caractérisation. Dans une première partie, les impulsions ultra-brèves sont présentées, les grandeurs associées sont définies. Les phénomènes propagatifs en régime d'interaction linéaire et non-linéaire sont ensuite exposés. La seconde partie présente deux techniques de caractérisation d'impulsions brèves utilisées lors des travaux de thèse. Enfin, la chaîne laser du laboratoire est présentée ainsi que les caractéristiques des impulsions disponibles.

II.1. Impulsions lumineuses ultra-brèves

II.1.1. Définitions des grandeurs

Une impulsion ultra-brève est décrite complètement à travers le champ électrique qui lui est associé. Celui-ci est une fonction dépendant du temps à valeurs réelles que l'on notera $\varepsilon(t)$. La décomposition de ce champ dans le domaine des fréquences est obtenue par transformée de Fourier :

$$\varepsilon(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{II-1})$$

Le champ $\varepsilon(t)$ étant réel, sa transformée de Fourier présente la propriété suivante :

$$\varepsilon(-\omega) = \varepsilon(\omega)^*. \quad (\text{II-2})$$

Il sera donc suffisant de connaître le champ pour des valeurs positives de la fréquence.

Il est alors naturel de définir le *champ spectral complexe* $E(\omega)$,

$$E(\omega) = 2 \varepsilon(\omega) H(\omega), \quad (\text{II-3})$$

où $H(\omega)$ est la fonction de Heaviside. Ce champ est nul pour les fréquences négatives, et égal à $\varepsilon(\omega)$ pour les fréquences positives. De manière réciproque, on définit le *champ temporel complexe* $E(t)$ comme la transformée de Fourier inverse du champ spectral complexe :

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} E(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega. \quad (\text{II-4})$$

On notera que le champ électrique $\varepsilon(t)$ est la partie réelle du champ temporel complexe $E(t)$. L'*amplitude spectrale* $|E(\omega)|$ et la *phase spectrale* $\varphi(\omega)$ associées au champ spectral complexe sont définies par la relation,

$$E(\omega) = |E(\omega)| \exp[i\varphi(\omega)]. \quad (\text{II-5})$$

L'*intensité spectrale*, qui décrit le poids des différentes composantes spectrales présentes dans l'impulsion, est proportionnelle au carré de l'amplitude spectrale :

$$I(\omega) \propto |E(\omega)|^2. \quad (\text{II-6})$$

Cette grandeur, usuellement nommée spectre, est mesurée expérimentalement à l'aide, par exemple, d'un spectromètre dispersif.

Définissons le *délai de groupe*, correspondant à la pente de la phase spectrale,

$$\tau(\omega) = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}. \quad (\text{II-7})$$

Cette grandeur représente le « temps d'arrivée » de chaque composante spectrale à l'intérieur de l'impulsion.

On définit de même l'*enveloppe temporelle* $|E(t)|$ et la *phase temporelle* $\varphi(t)$ ¹,

$$E(t) = |E(t)| \exp[i\varphi(t)]. \quad (\text{II-8})$$

l'*intensité temporelle*, proportionnelle au carré de l'enveloppe temporelle,

$$I(t) \propto |E(t)|^2, \quad (\text{II-9})$$

et enfin la pulsation instantanée,

$$\omega_{\text{inst.}}(t) = -\frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (\text{II-10})$$

Afin de mieux appréhender le sens des différentes grandeurs définies auparavant, décrivons un champ réaliste. Prenons le cas d'une amplitude spectrale gaussienne définie comme suit

$$|E(\omega)| = \exp\left[-((\omega - \omega_0)/\sigma)^2\right], \quad (\text{II-11})$$

où ω_0 représente la pulsation centrale et σ la demi-largeur à $1/e$.

Considérons tout d'abord le cas d'une *impulsion limitée par transformée de Fourier*, c'est à dire une impulsion dont la phase spectrale est indépendante de la pulsation ($\varphi(\omega)=0$). Exprimons le champ temporel complexe correspondant en utilisant la relation (II-4),

$$E(t) = \frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}} \exp\left[-(t\sigma/2)^2\right] \exp[-i\omega_0 t]. \quad (\text{II-12})$$

Pour une impulsion limitée par transformée de Fourier, la pulsation instantanée est indépendante du temps et est égale à la pulsation centrale : $\omega_{\text{inst}} = \omega_0$. Déduisons des équations (II-11,12) les largeurs totales à mi-hauteur des intensités spectrales et temporelles. On obtient respectivement,

$$\Delta\omega = \sigma\sqrt{\ln 2} \quad (\text{II-13})$$

¹ Notons que $\varphi(t)$ n'est pas la transformée de Fourier de $\varphi(\omega)$.

$$\Delta t = (4/\sigma) \sqrt{\ln 2} \quad (\text{II-14})$$

On voit ici clairement que le produit des largeurs temporelles et spectrales est constant : $\Delta \omega \Delta t = 4 \ln 2$. Bien que cette relation ne soit valable que pour des enveloppes gaussiennes, il est néanmoins général que le spectre associé à une impulsion est d'autant plus large que celle-ci est brève. Les largeurs spectrales, nécessaires pour obtenir des impulsions ultra-brèves allant de la femtoseconde (10^{-15} seconde) à la picoseconde (10^{-12} seconde), sont données sur la figure 1.

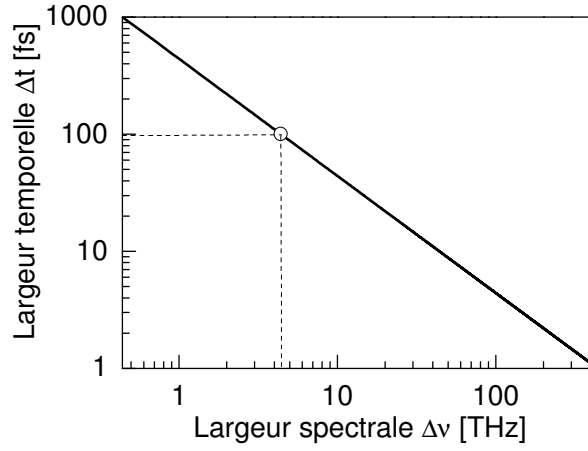


Figure 1: Largeur temporelle d'une impulsion gaussienne limitée par transformée de Fourier en fonction de sa largeur spectrale. Le cercle visualise la durée minimale des impulsions délivrées par la chaîne laser de notre laboratoire.

II.1.2. Propagation

II.1.2.1. Propagation en régime linéaire dans un milieu dispersif

La propagation linéaire d'une impulsion est aisément décrite dans le domaine spectral. Dans tout milieu matériel, l'indice optique n dépend de la pulsation : le milieu est dit dispersif. Chaque composante spectrale constitutive de l'impulsion perçoit un indice optique distinct lors de sa propagation dans le milieu. La phase spectrale induite par la propagation dans un milieu dispersif de longueur L , dépend donc de la pulsation et s'écrit :

$$\varphi(\omega) = \frac{n(\omega) \omega L}{c} \quad (\text{II-15})$$

Nous avons vu précédemment que plus une impulsion est courte plus elle possède un spectre large, par conséquent ce phénomène de dispersion est considérable lors de la propagation d'impulsions ultra-brèves. La phase spectrale est usuellement exprimée sous la forme d'un développement en série de Taylor autour de la pulsation centrale,

$$\begin{aligned}\varphi(\omega) &= \varphi(\omega_0) + \sum_{k>0} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial \varphi(\omega)}{\partial \omega^k} \right)_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0)^k \\ &= \varphi(\omega_0) + \sum_{k>0} \frac{1}{k!} \varphi_k (\omega - \omega_0)^k\end{aligned}\quad (\text{II-16})$$

Les coefficients φ_k s'expriment communément en (rad.fs^k). Dans bien des cas, on montre qu'il suffit d'évaluer la phase spectrale induite par dispersion chromatique par un développement limité au second ordre :

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \varphi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \varphi_2(\omega - \omega_0)^2. \quad (\text{II-17})$$

Le champ temporel complexe en sortie du milieu dispersif s'écrit alors :

$$E(t) \propto \exp(i\varphi_0) \exp\left[-\left(\frac{t-\varphi_1}{\tau_D}\right)^2\right] \exp\left[-i\left(\omega_0 t + \alpha(t-\varphi_1)^2\right)\right], \quad (\text{II-18})$$

avec

$$\tau_D = \tau_0 \sqrt{1 + \frac{4\varphi_2^2}{\tau_0^4}}, \quad (\text{II-19})$$

où τ_0 est la durée initiale de l'impulsion,

et

$$\alpha = \frac{2\varphi_2}{\tau_0^4 + 4\varphi_2^2}. \quad (\text{II-20})$$

Dans le domaine temporel, les deux premiers termes du développement φ_0 et $\varphi_1(\omega - \omega_0)$ se traduisent respectivement par un décalage de la position relative de la porteuse vis à vis de l'enveloppe et par un décalage global (retard) de l'impulsion. Le terme du second ordre $(1/2)\varphi_2(\omega - \omega_0)^2$ est responsable d'un étalement de l'impulsion dans le domaine temporel. La durée de l'impulsion passe de τ_0 à τ_d suivant la relation (II-19). La fréquence instantanée de l'impulsion dépend linéairement du temps et s'écrit :

$$\omega_{\text{inst}} = \omega_0 + 2\alpha(t - \varphi_1) \quad (\text{II-21})$$

L'impulsion est alors dite à dérive de fréquence. Les champs électriques temporels associés à une impulsion limitée par transformée de Fourier (i.e. $\varphi(\omega)=0$) et à la même impulsion après traversée d'un milieu dispersif sont représentés sur la figure 2. Ce type d'impulsion sera utilisé lors de la caractérisation d'impulsions ultra-brèves.

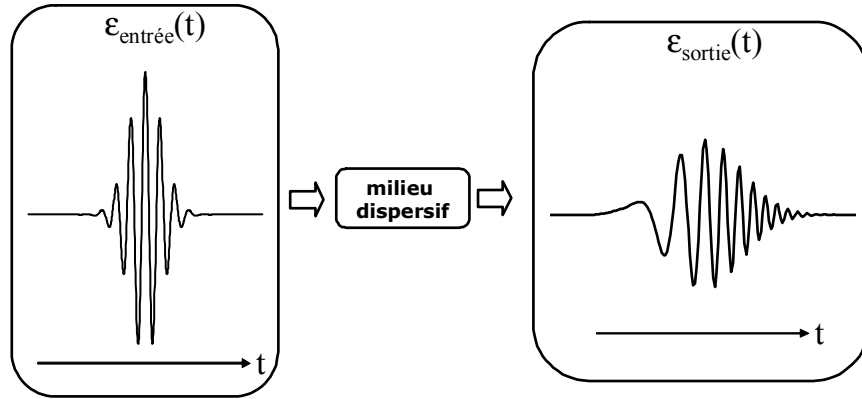


Figure 2: Représentation d'un champ électrique avant et après propagation dans un milieu dispersif. Le champ électrique en amont est limité par transformée de Fourier. Les effets de glissement de fréquence et d'étalement temporel induit par dispersion chromatique sont visibles sur le champ après propagation dans le milieu.

II.1.2.2. Propagation en régime non-linéaire (auto-modulation de phase)

Tous les matériaux possèdent un indice dépendant de l'intensité temporelle via l'effet Kerr optique. Cet effet non-linéaire est non négligeable pour une impulsion ultra-brève. En effet, même si celle-ci est peu énergétique, la concentration de son énergie sur une plage temporelle réduite entraîne une intensité temporelle importante. La phase temporelle accumulée par l'impulsion après sa propagation dans un milieu d'épaisseur L s'écrit au temps t

$$\varphi(t) = \frac{n_2 I(t) \omega L}{c}, \quad (\text{II-22})$$

en négligeant les effets de propagation linéaire et en considérant que l'indice de réfraction non linéaire n_2 est indépendant de la pulsation. De plus, on suppose que la

réponse non-linéaire du milieu est quasi-instantanée, la phase temporelle suit le profil en intensité de l'impulsion. Ce phénomène est usuellement appelé auto-modulation de phase en raison de l'interaction de l'impulsion avec elle-même au travers du milieu non-linéaire. La propagation non-linéaire ne modifie pas l'enveloppe temporelle de l'impulsion, mais se traduit dans le domaine spectral par la création de nouvelles composantes. D'après les équations (II-10) et (II-22), la pulsation instantanée de l'impulsion est dépendante du temps

$$\begin{aligned}\omega_{\text{inst.}}(t) &= \omega_0 - \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &= \omega_0 - \frac{n_2 \omega_0 L}{c} \frac{\partial I(t)}{\partial t}\end{aligned}\quad (\text{II-23})$$

Le décalage à la pulsation centrale noté $\delta\omega$ est représenté en fonction du temps sur la figure 3 pour un indice de réfraction non-linéaire positif et une enveloppe temporelle gaussienne. On remarque qu'au temps court (long), la pulsation instantanée de l'impulsion est décalée vers le rouge (bleu).

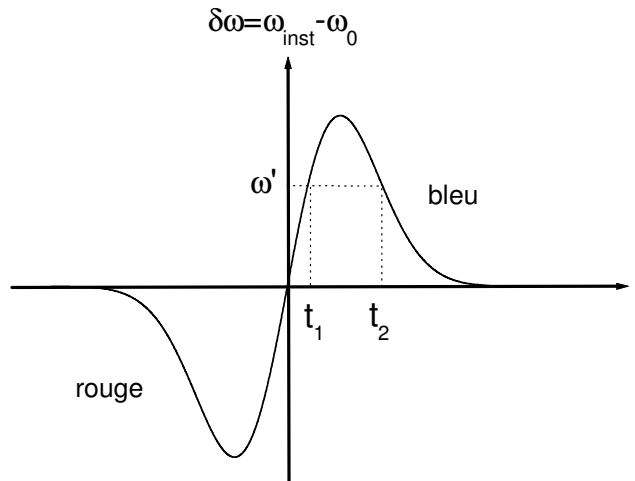


Figure 3 : Dépendance temporelle du décalage à la pulsation centrale. Pour cette simulation, l'indice de réfraction non-linéaire a été choisi positif.

Afin de comprendre la structure cannelée des spectres associée aux impulsions auto-modulées en phase (figure 4), considérons la pulsation ω' représentée sur la figure 3. Cette pulsation est créée à deux instant différents t_1 et t_2 . Si le délai $(t_2 - t_1)$ est égal à

$(2n+1)\pi/\omega'$ (avec n entier), alors il y a interférence destructive entre les deux ondes générées, résultant en un creux dans le spectre autour de la pulsation ω' . Dans le cas où $t_2-t_1=2n\pi/\omega'$ (avec n entier), alors l'interférence est constructive et le spectre passe par un maximum.

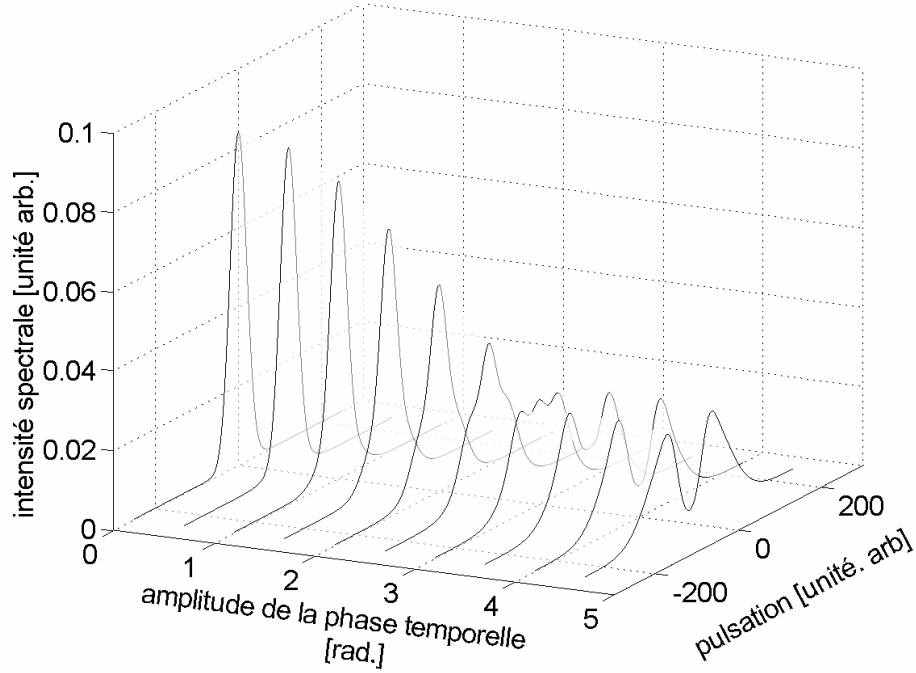


Figure 4: Influence de l'amplitude de la phase temporelle induite par effet Kerr sur le spectre.

II.2. Caractérisation

II.2.1. Introduction

Caractériser complètement une impulsion ultra-brève, c'est connaître toutes les propriétés, en termes d'intensité et de phase, du champ électrique complexe. Notons que la connaissance complète du champ dans le domaine spectral entraîne sa connaissance complète dans le domaine temporel (et inversement), à travers les relations de Fourier (II-1) et (II-4). La caractérisation d'une impulsion ultra-brève ne peut s'effectuer de manière directe. En effet, les temps de réponse des détecteurs usuels (photodiodes) sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs à la durée des impulsions ultra-brèves. En

s'appuyant sur des phénomènes non-linéaires « instantanés », de nombreuses méthodes optiques ont pu être développées depuis l'apparition des sources lasers ultra-brèves. La plupart d'entre elles ne donne d'informations que sur le profil temporel en intensité de l'impulsion. La méthode de corrélation croisée, présentée dans la section suivante, en est un exemple. Les techniques permettant de caractériser complètement le champ sont peu nombreuses. Deux d'entre elles se sont imposées lors de ces dernières années. La première est une méthode spectrographique nommée FROG (Frequency Resolved Optical Gating) [7-9]. La seconde est une méthode interférométrique permettant la mesure de la phase spectrale. Le principe et les potentialités de la seconde seront exposés dans la suite de ce manuscrit.

II.2.2. Corrélation croisée du troisième ordre

La méthode de corrélation croisée est basée sur l'interaction instantanée de deux impulsions (l'une connue, l'autre à caractériser) à travers un processus non-linéaire du troisième ordre (effet Kerr). Cette technique permet de remonter à l'intensité temporelle de l'impulsion à caractériser, mais l'information sur la phase du champ n'est pas accessible (i.e. la caractérisation n'est pas complète). Le terme « croisé » indique qu'une impulsion de référence est utilisée lors de la caractérisation. Si l'impulsion de référence est une réplique de l'impulsion à caractériser, on parle alors d'auto-corrélation. Cette impulsion de référence est en général limitée par transformée de Fourier (i.e. la plus courte possible), ceci afin d'obtenir la meilleure résolution temporelle possible. Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 5. Le délai relatif entre les deux impulsions (noté τ) est contrôlé par une ligne à retard constituée d'un coin de cube motorisé. Les polarisations linéaires de l'impulsion à caractériser et de l'impulsion de référence sont ajustées à 45° l'une de l'autre par deux polariseurs. Les deux impulsions sont ensuite focalisées et interagissent via un milieu non linéaire. Dans notre dispositif, le milieu est une simple lame de silice. Après l'interaction, l'impulsion à caractériser est bloquée, tandis que l'impulsion de référence passe à travers un analyseur dont l'axe est orienté à 90° de l'axe de polarisation de l'impulsion de référence. On considère que l'effet Kerr est instantané (déformation du

nuage électronique). Le signal observé correspond à la dépolarisation de l'impulsion de référence (sonde) due à la biréfringence induite par l'impulsion à caractériser (porte).

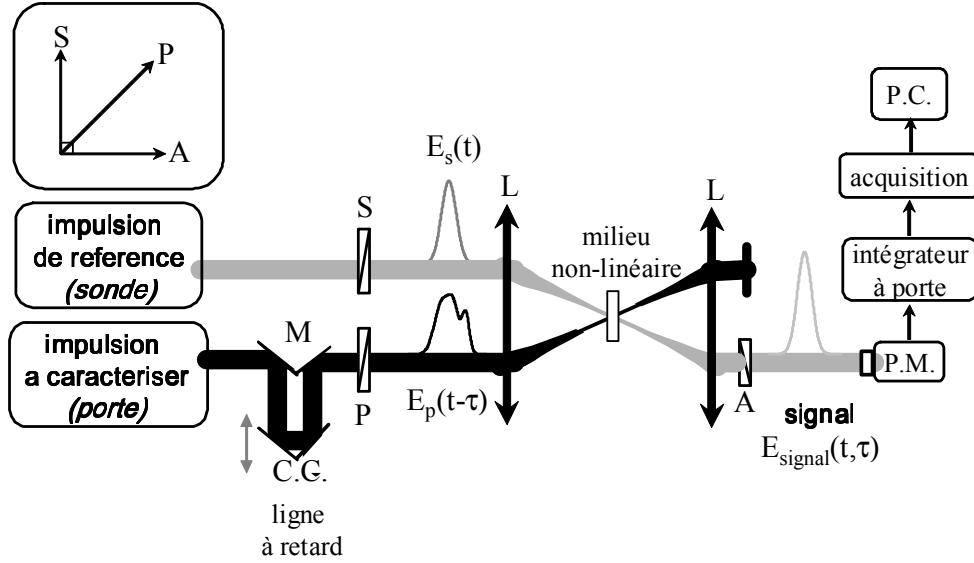


Figure 5 : Dispositif expérimental pour la réalisation de la corrélation croisée. Les polarisations respectives des polariseurs et de l'analyseur sont indiquées dans le cadre en haut à gauche. C.C. : coin de cube ; M : miroir ; P, S : polariseurs ; A : analyseur ; L : lentille ; P.M. : photomultiplicateur.

Comme le souligne la figure 6, dans ce processus non-linéaire d'ordre 3 le champ signal est proportionnel au produit du champ temporel sonde (centré en $t=0$) par l'intensité temporelle de la pompe décalée (centrée en $t=\tau$) :

$$E_{\text{signal}}(t, \tau) = E_s(t) |E_p(t - \tau)|^2 \quad (\text{II-24})$$

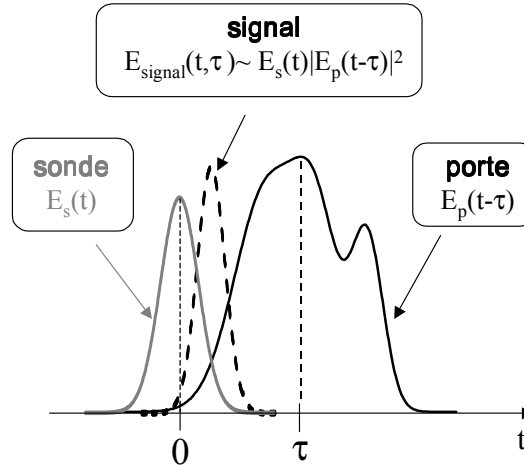


Figure 6 : Représentation temporelle des différentes impulsions impliquées dans la corrélation croisée.

L'impulsion signal vient ensuite illuminer un photomultiplicateur qui est sensible à l'intensité du champ. Le signal généré par le photomultiplicateur est ensuite intégré temporellement à l'aide d'un intégrateur à porte :

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{signal}}(t, \tau)|^2 dt \quad (\text{II-25})$$

Dans la configuration choisie ici, l'impulsion à caractériser joue le rôle de porte. Par conséquent, dans le cas limite où la sonde peut être considérée comme une fonction de Dirac, le signal de corrélation croisée est proportionnel au carré de l'intensité de l'impulsion à caractériser (équations II-23 et II-24).

II.2.3. La méthode SPIDER

II.2.3.1. Principe de l'interférométrie spectrale à décalage

La méthode SPIDER [10, 11], acronyme anglophone pour « Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction », permet de mesurer la phase spectrale associée à une impulsion ultra-brève. La figure 7 illustre les opérations de base de l'interférométrie spectrale à décalage. Le champ électrique à caractériser $E(\omega)$ est tout d'abord dupliqué en deux champs identiques. Le premier champ est décalé temporellement d'un délai τ , ce qui correspond dans le domaine spectral à multiplier le champ spectral complexe par le facteur $\exp[-i\omega\tau]$ (phase spectrale linéaire). Le second

champ est lui décalé spectralement d'une pulsation $\delta\omega$. Les deux champs résultant sont alors superposés spatialement.

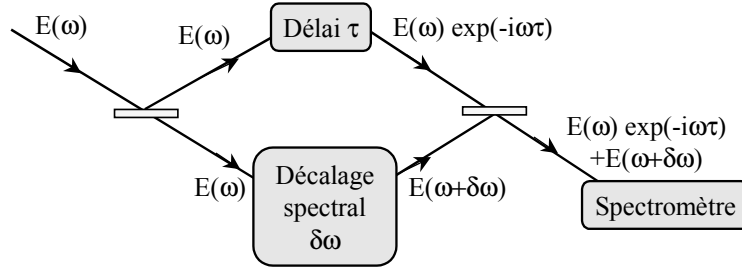


Figure 7 : Opérations nécessaires à la réalisation d'un interféromètre spectral à décalage.

Le spectre total² associé à la somme des deux champs s'écrit par définition (eq. II-6):

$$S(\omega) = |E(\omega) \exp(-i\omega\tau) + E(\omega + \delta\omega)|^2 \quad (\text{II-26})$$

En écrivant les champs spectraux complexes $E(\omega)$ et $E(\omega + \delta\omega)$ sous forme d'amplitudes spectrales et de phases spectrales (eq. II-5), il vient,

$$S(\omega) = |E(\omega)|^2 + |E(\omega + \delta\omega)|^2 + 2|E(\omega)||E(\omega + \delta\omega)| \cos[\varphi(\omega + \delta\omega) - \varphi(\omega) + \omega\tau] \quad (\text{II-27})$$

d'où finalement,

$$S(\omega) = I(\omega) + I(\omega + \delta\omega) + 2\sqrt{I(\omega)I(\omega + \delta\omega)} \cos[\varphi(\omega + \delta\omega) - \varphi(\omega) + \omega\tau]. \quad (\text{II-28})$$

Les deux premiers termes ($I(\omega)$ et $I(\omega + \delta\omega)$) sont les spectres associés à chacune des impulsions. Le terme restant est un terme d'interférence, dont la période de modulation vaut en moyenne $(2\pi/\tau)$. Ce terme est responsable des cannelures observées sur le spectre (voir figure 8). La phase spectrale apparaît dans ce terme sous forme d'une différence de phase $\varphi(\omega + \delta\omega) - \varphi(\omega)$. Cette différence est proportionnelle à la pente de la phase spectrale au facteur $\delta\omega$ près si $\delta\omega$ est suffisamment petit. Un traitement numérique simple permet d'extraire cette différence puis de reconstruire la phase spectrale. La section suivante est consacrée à ce traitement numérique.

² Rigoureusement le spectre n'est pas égal mais proportionnel au carré de l'amplitude spectrale. Dans la suite du manuscrit nous supposons le coefficient de proportionnalité égale à 1.

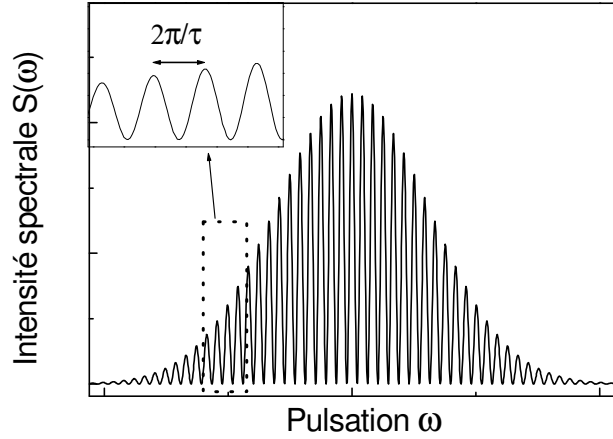


Figure 8 : Représentation d'un interférogramme idéal. L'espacement nominal entre les franges brillantes est $2\pi/\tau$. Toute déviation de cet espacement est due à un profil de phase spectrale non constant de l'impulsion à caractériser.

II.2.3.2. Procédure d'extraction de la phase spectrale

La première étape est d'extraire la différence de phase spectrale $[\varphi(\omega+\delta\omega)-\varphi(\omega)]$ du spectre $S(\omega)$ défini par l'équation (II-28). Pour plus de clarté, réécrivons l'interférogramme comme,

$$S(\omega) = S^{(dc)}(\omega) + \exp(-i\omega\tau)S^{(-ac)}(\omega) + \exp(i\omega\tau)S^{(+ac)}(\omega) \quad (\text{II-29})$$

où,

$$S^{(dc)}(\omega) = I(\omega) + I(\omega+\delta\omega) \quad (\text{II-30})$$

$$S^{(-ac)}(\omega) = |E(\omega)| |E(\omega+\Omega)| \exp[i(\varphi(\omega+\delta\omega) - \varphi(\omega))], \quad (\text{II-31})$$

$$S^{(+ac)}(\omega) = |E(\omega)| |E(\omega+\Omega)| \exp[-i(\varphi(\omega+\delta\omega) - \varphi(\omega))]. \quad (\text{II-32})$$

La portion « continue » $S^{(dc)}(\omega)$ de l'interférogramme ne contient aucun renseignement sur la phase spectrale. Chaque terme « alternatif » $S^{(\pm ac)}(\omega)$ contient toute l'information sur la phase. Il s'agit maintenant d'isoler un des termes alternatifs pour remonter à la différence de phase spectrale. Pour cela, on utilise un algorithme robuste [12] consistant en trois étapes simples :

- une transformée de Fourier de $S(\omega)$
- un filtrage dans le domaine de Fourier
- une transformée de Fourier inverse du signal temporel filtré

La transformée de Fourier de l'interférogramme $S(\omega)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} S(t) = \text{TF}[S(\omega)] = & \text{TF}[S^{(\text{dc})}(\omega)] \\ & + \text{TF}[S^{(-\text{ac})}(\omega)] \otimes \delta(t+\tau) \\ & + \text{TF}[S^{(+\text{ac})}(\omega)] \otimes \delta(t-\tau) \end{aligned} \quad (\text{II-33})$$

La relation précédente met en évidence le fait que les signaux temporels associés aux termes spectraux de l'interférogramme $S^{(\text{dc})}(\omega)$, $S^{(-\text{ac})}(\omega)$ et $S^{(+\text{ac})}(\omega)$ soient bien localisés temporellement respectivement autour de $t=0$, $t=-\tau$ et $t=+\tau$ (voir figure 9).

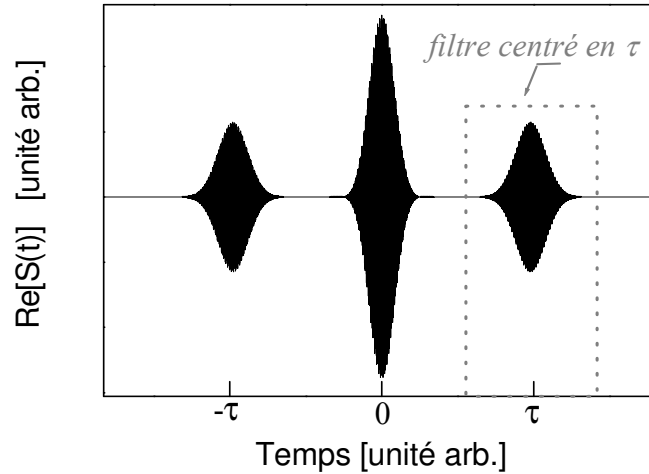


Figure 9: Transformée de Fourier d'un interférogramme. La transformée de Fourier est complexe, seule la partie réelle est représentée. L'information sur la phase spectrale est contenue dans la composante temporelle centrée autour de $+\tau$. Cette composante est isolée en multipliant la transformée de Fourier par une fonction porte centrée sur τ .

Pour τ suffisamment grand, on peut sélectionner à l'aide d'un filtre la composante temporelle centrée autour de $t=+\tau$. Le filtre choisi est simplement une fonction porte $H(t)$, centré en $t=+\tau$. Le signal filtré correspond alors simplement au troisième terme de l'équation (II-33) :

$$S(t)H(t-\tau) = \text{TF}[S^{(+ac)}(\omega)] \otimes \delta(t-\tau) \quad (\text{II-34})$$

En prenant l'argument de la transformée de Fourier inverse du signal filtré, on obtient finalement,

$$\varphi(\omega) - \varphi(\omega + \delta\omega) + \omega\tau = \arg[\text{TF}^{-1}(S(t)H(t-\tau))] \quad (\text{II-35})$$

Il reste maintenant à éliminer la phase linéaire $\omega\tau$. La méthode la plus simple est de mesurer τ expérimentalement puis de soustraire $\omega\tau$ numériquement. La dernière étape consiste à reconstruire la phase spectrale à partir des différences de phase. Définissons la différence de phase comme :

$$\Theta(\omega) = \varphi(\omega + \delta\omega) - \varphi(\omega) \quad (\text{II-36})$$

La phase spectrale peut être reconstruite par une simple intégration :

$$\varphi(\omega) \approx \frac{1}{\delta\omega} \int_{\omega-\delta\omega}^{\omega} \Theta(\omega) d\omega \quad (\text{II-37})$$

II.2.3.3. Réalisation expérimentale du décalage spectral

Dans ce paragraphe, la réalisation expérimentale du décalage spectral nécessaire à la mise en place de la méthode SPIDER est décrite. Le décalage spectral est basé sur l'interaction non-linéaire de l'impulsion à caractériser avec une impulsion à dérive de fréquence. Considérons une impulsion à dérive de fréquence avec une phase spectrale du second ordre $(1/2) \varphi_2 (\omega - \omega_0)^2$ (voir éq. (II-17)). Pour des valeurs de φ_2 suffisamment importantes, une homothétie temps-fréquence apparaît. Les variables t et ω sont alors reliées par la relation $t = \varphi_2(\omega - \omega_0)$ (voir éq. (II-7) et (II-21)). Cette relation a deux conséquences importantes pour la réalisation du décalage spectral :

- *La fréquence apparente de l'impulsion varie linéairement avec le temps suivant $\omega = \omega_0 + (t/\varphi_2)$.*
- *Pendant un temps court devant la durée de l'impulsion étirée, la fréquence apparente change peu par rapport à la largeur du spectre, apparaissant comme monochromatique.*

Considérons maintenant la somme de fréquence d'une impulsion ultra-brève avec une impulsion à dérive de fréquence. On suppose que la dérive de fréquence est

suffisante pour que durant le temps d'interaction (i.e. la durée de l'impulsion ultra-brève), la pulsation de l'impulsion à dérive de fréquence soit constante. Celle-ci vaut alors $\omega' = \omega_0 + (t'/\varphi_2)$, où t' désigne le délai entre les deux impulsions. Dans ces conditions, le champ généré est une réplique du champ incident décalée de la pulsation ω' . On voit ici que la pulsation de décalage dépend du délai entre les deux impulsions.

Supposons que l'on fasse maintenant la somme de fréquence de deux champs identiques de pulsation centrale ω_0 séparés temporellement d'un délai τ avec une impulsion à dérive de fréquence. Dans ce cas les deux champs générés seront des répliques des deux champs incidents décalées dans le domaine des fréquences de $\omega_1 = \omega_0 + (t_1/\varphi_2)$ et $\omega_2 = \omega_0 + (t_2/\varphi_2)$, avec $\tau = t_2 - t_1$ (voir figure 10). On peut noter que les pulsations centrales des impulsions générées sont proches de $2\omega_0$ (doublage de fréquence).

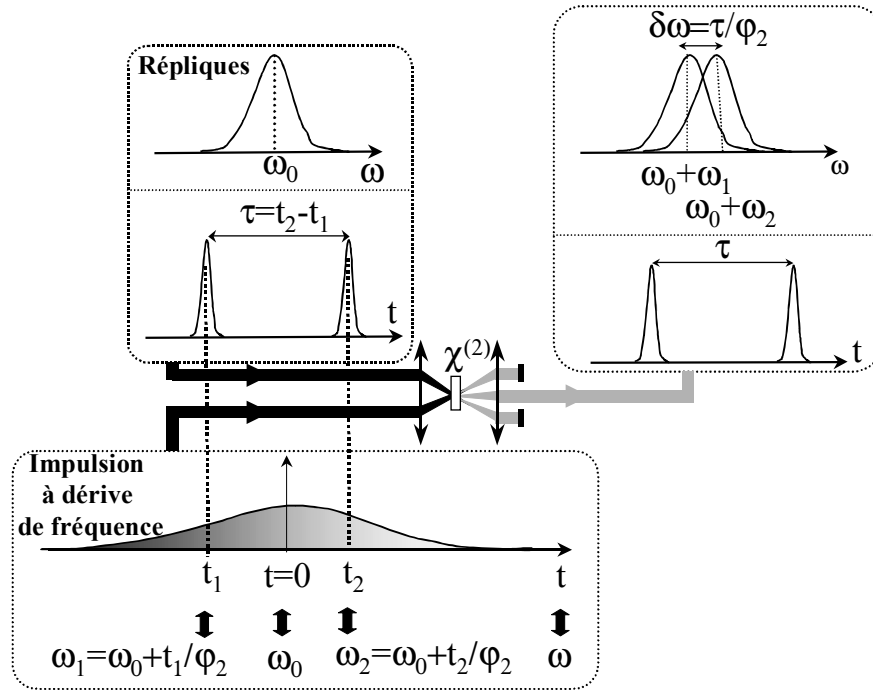


Figure 10: Réalisation expérimentale du décalage spectral par interaction non-linéaire de deux impulsions répliques avec une impulsion à dérive de fréquence.

Le décalage spectral $\delta\omega$ entre les deux impulsions générées est égal à $\omega_2 - \omega_1$. Il dépend du facteur d'étirement φ_2 de l'impulsion à dérive de fréquence et du délai τ entre les deux impulsions :

$$\delta\omega = \frac{\tau}{\varphi_2} \quad (\text{II-38})$$

L'équation (II-26) établie précédemment décrit parfaitement le spectre associé aux deux impulsions générées, à condition de remplacer la variable ω par $(\omega - \omega_1)$. Par conséquent une translation de la pulsation ω_1 dans le domaine des fréquences est nécessaire lors de la reconstruction de la phase spectrale.

II.2.3.4. Conditions sur $\delta\omega$ et τ

La pertinence de la méthode SPIDER pour recouvrir correctement la phase spectrale nécessite quelques précautions quant au choix du décalage spectral et du délai relatif entre les impulsions répliques.

• Conditions sur τ :

(1) τ doit être suffisamment grand pour pouvoir filtrer correctement la composante centrée en $+\tau$ (voir figure 9). La largeur temporelle de cette composante étant approximativement celle de l'impulsion à caractériser, cette condition s'écrit alors $\tau \gg \tau_0$.

(2) Le spectromètre à une résolution fini notée $\Delta\omega_{\text{spectro}}$. Pour bien analyser les franges du spectre cannelé, il faut au moins deux points par frange. Les franges étant espacées de $2\pi/\tau$, la condition s'écrit alors $\tau < \pi/\Delta\omega_{\text{spectro}}$.

• Conditions sur $\delta\omega$:

* $\delta\omega$ doit être suffisamment grand pour obtenir une différence de phase mesurable.

II.2.3.5. Dispositif expérimental

L'impulsion à caractériser est scindée en deux impulsions identiques par une lame séparatrice. La première impulsion est étirée par un système à réseaux afin d'obtenir une dérive de fréquence importante, la seconde est utilisée pour générer deux répliques séparées temporellement à l'aide d'un interféromètre de Michelson. L'ajustement de la longueur d'un des bras de l'interféromètre permet d'obtenir le délai τ souhaité. Une ligne à retard permet d'ajuster le délai entre l'impulsion à dérive de fréquence et les deux impulsions répliques. L'impulsion à dérive de fréquence et les impulsions répliques interagissent ensuite de façon non-colinéaire dans un cristal doubleur de BBO, en configuration de type I. Trois impulsions spatialement séparées sont ainsi générées, correspondant au « mélange » entre :

- (a) l'impulsion à dérive de fréquence avec elle-même.
- (b) l'impulsion à dérive de fréquence avec les deux répliques.
- (c) les deux répliques avec elles-mêmes.

Chacune des trois impulsions peut ensuite être dirigée vers le spectromètre de manière sélective à l'aide d'un miroir monté sur une platine de translation.

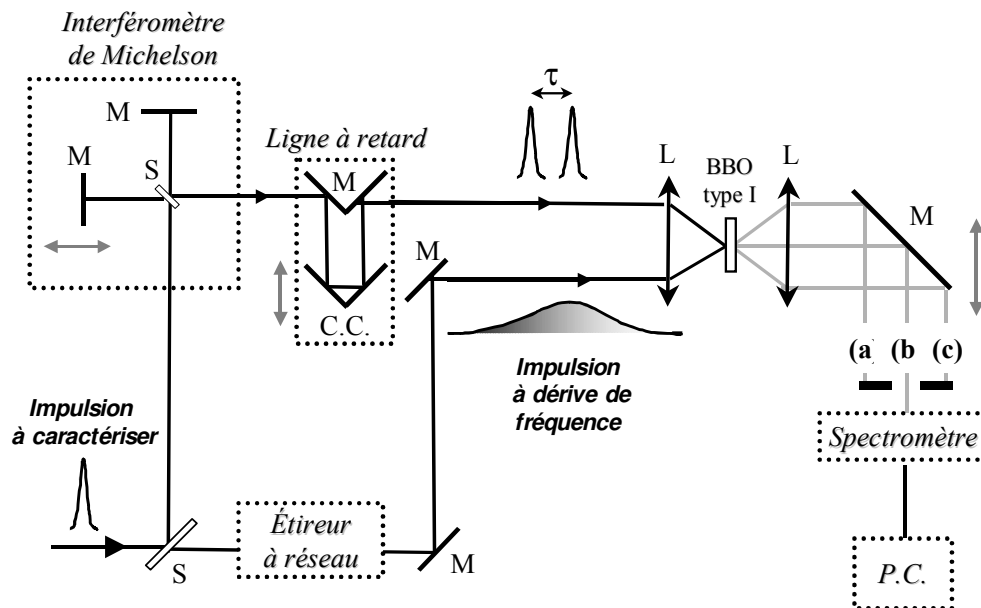


Figure 11: Schéma du dispositif expérimental SPIDER. (M) miroir, (S) lame séparatrice, (C.C) dispositif coin de cube, (L) lentille convergente.

II.2.3.6. Procédure de calibration

Avant d'effectuer toute mesure, il est nécessaire de connaître précisément le décalage spectral et le délai entre les répliques afin de pouvoir reconstruire la phase spectrale. Une procédure de calibration est donc nécessaire. Celle-ci est réalisée à partir de l'analyse des différents faisceaux générés lors du doublage de fréquence.

• Détermination du délai relatif :

L'analyse de l'interférogramme associé au faisceau (c), (voir figure 11) permet de remonter au délai relatif τ . En effet, la phase spectrale reconstruite à partir de l'interférogramme est simplement la phase linéaire $\omega\tau$. C'est cette phase qui est ensuite soustraite lors de la reconstruction de la phase spectrale.

• Détermination du décalage spectral :

Le décalage spectral $\delta\omega$ est déduit à partir de l'analyse du faisceau (b). On enregistre successivement les spectres décalés associés à chaque réplique, en bloquant le bras mobile puis le bras fixe de l'interféromètre de Michelson.

On voit ici que la géométrie non-colinéaire de l'interaction permet une procédure de calibration simple.

II.2.3.7. Sensibilité et fiabilité du dispositif

La sensibilité et la fiabilité du dispositif SPIDER ont été testées en caractérisant la phase spectrale induite par propagation linéaire dans un bloc de silice. Le terme quadratique de la phase spectrale induite est de la forme :

$$\varphi(\omega) = \frac{1}{2} \varphi_2 (\omega - \omega_0)^2 \quad (\text{II-39})$$

avec d'après l'équation (II-15),

$$\varphi_2 = \left(\frac{\partial^2 \varphi(\omega)}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0} = \frac{L}{c} \left[2 \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_0} + \omega_0 \left(\frac{\partial^2 n}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0} \right] \quad (\text{II-40})$$

A partir de la courbe de dispersion $n(\omega)$ de la silice, on obtient $\varphi_2 = 540 \text{ rad.fs}^2$ pour la pulsation centrale $\omega = 2.3556 \times 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ et pour une longueur $L = 1.5 \text{ cm}$. La mesure de la phase spectrale obtenue est présentée sur la figure 12.

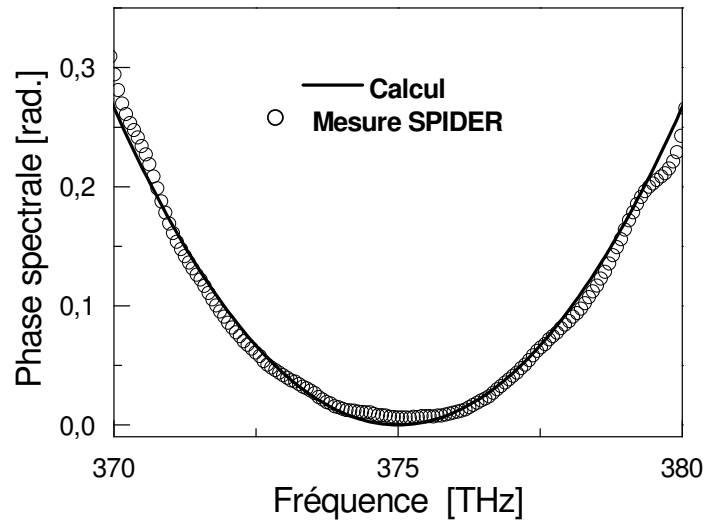


Figure 12 : Phase spectrale induite par propagation linéaire dans une lame de silice de longueur 1.5 cm.

L'accord entre la phase mesurée et la phase calculée est excellent. On peut noter que l'amplitude de la phase spectrale induite est faible $\sim 0.3 \text{ rad.}$, ce qui indique une bonne sensibilité du dispositif. Ce test de bon fonctionnement est accompli à chaque utilisation du dispositif SPIDER.

II.3. Système laser

Une présentation sommaire du système laser du laboratoire permettant de générer les impulsions ultra-brèves est donnée dans ce paragraphe. Le premier élément de la chaîne laser est un oscillateur Titane-Saphir (modèle MIRA Coherent) à auto-blocage de modes, pompé par un laser continu Nd :Vanadate (VERDI Coherent) lui-même pompé par diodes. Le taux de répétition des impulsions émises, qui est fixé par la longueur de la cavité de l'oscillateur, est d'environ 76 MHz. L'énergie contenue dans une impulsion du train est relativement faible (de l'ordre de quelques nanojoules). Afin d'obtenir des impulsions de plus forte énergie, un système d'amplification à dérive de fréquence [13] est employé (BMI, Thomson-Laser, Thalès-Laser). Celui-ci comprend un étireur à réseau, un amplificateur régénératif, un amplificateur à passages multiples et enfin un compresseur à réseau. L'étireur à réseau permet, en induisant une phase spectrale quadratique, d'augmenter la durée des impulsions (≈ 300 ps) et par conséquent de diminuer leurs intensités crêtes. Cette étape indispensable permet d'éviter les effets non-linéaires indésirables ainsi que l'endommagement des cristaux et optiques lors de l'amplification. Les cristaux (Titane:Saphir) des deux étages d'amplification sont pompés par un laser Nd-Yag à un taux de répétition de 20 Hz. Une sélection des impulsions à amplifier dans le train d'impulsions étirées par un système électro-optique permet une amplification à la cadence de 20 Hz. Une fois l'impulsion amplifiée, celle-ci est envoyée dans un compresseur à réseau, qui induit une phase quadratique de signe opposé à celle générée par l'étireur, permettant ainsi de remettre en phase les différentes composantes spectrales. L'impulsion en sortie du compresseur retrouve ainsi approximativement la durée qu'elle possédait en sortie de l'oscillateur.

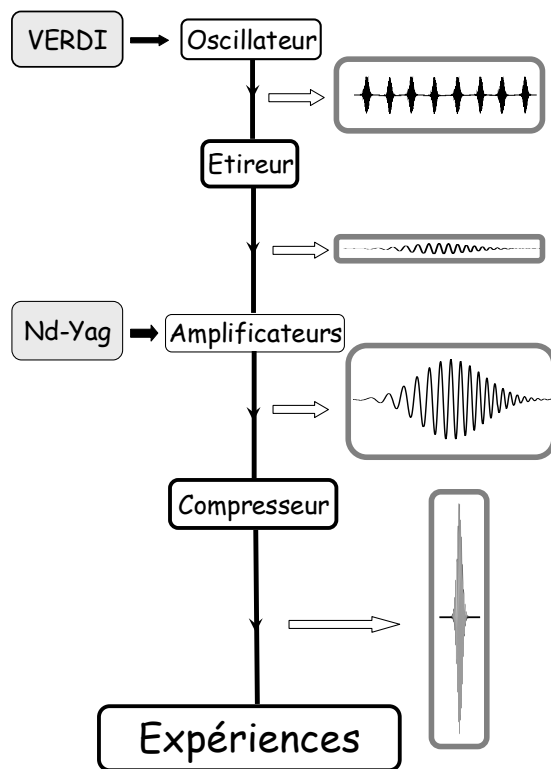


Figure 13 : Représentation schématique de la chaîne laser de notre laboratoire générant les impulsions ultra-brèves. Les impulsions aux différents stades de leur génération sont représentées.

Les caractéristiques des impulsions en sortie de la chaîne laser femtoseconde sont regroupées de manière synthétique dans le tableau 1. Les profils temporels et spectraux sont supposés gaussiens. Les grandeurs spectrales sont données en unités de longueur d'onde, de fréquence et de pulsation.

Energie par impulsion	~ 3 mJ
Taux de répétition	20 Hz
Polarisation	<i>linéaire</i>
Longueur d'onde centrale	800 nm
	↕
Fréquence centrale	375 THz
	↕
Pulsation centrale	$2.36 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$
Largeur spectrale (largeur total à mi-hauteur de l'intensité spectrale)	10-11 nm
	(en fréquence) 4 THz
	(en pulsation) $25 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$
Durée minimale (impulsion limitée par transformée de Fourier, largeur total à mi-hauteur de l'intensité temporelle)	~ 100 fs

Tableau 1 : Caractéristiques des impulsions en sortie de la chaîne laser.

Chapitre III - Détermination d'indices de réfraction non-linéaire par caractérisation d'impulsions auto-modulées en phase

Ce chapitre présente une application originale du dispositif SPIDER présenté précédemment : la mesure quantitative d'indice de réfraction non-linéaire basée sur la caractérisation complète d'impulsions auto-modulées en phase. Après une brève introduction des enjeux « technologiques » reliés à la non-linéarité des matériaux, le principe de notre technique de mesure ainsi que le protocole expérimental associé seront présentés. Les résultats expérimentaux obtenus pour deux solvants couramment utilisés comme matériau de référence (CS_2 , toluène) seront ensuite exposés et discutés. Finalement, une comparaison des résultats obtenus par notre méthode avec des mesures réalisées avec la méthode « Z-scan » est donnée.

III.1. Introduction

Durant les dernières années, l'intérêt pour la caractérisation de la réponse optique non-linéaire de matériaux a considérablement augmenté. Les besoins émergents de matériaux présentant des propriétés adaptées aux applications « ultra-intenses » (projet laser Mégajoules) et « ultra-rapides » (télécommunications optiques, limitation optique, mémoire optique tridimensionnelle, interrupteurs optiques, etc.) ont stimulé un grand nombre de travaux dans ce domaine. En plus de l'attrait technologique pour de telles applications, les connaissances fondamentales qui en découlent sont importantes. Malgré le fait qu'un grand nombre de techniques expérimentales ait été employé pour déterminer les propriétés optiques de matériaux, il est souvent difficile (et peu précis) de mesurer directement les paramètres optiques non-linéaires. Par conséquent, la réponse non-linéaire d'un composé donné est habituellement déterminée indirectement en utilisant un matériau de référence. Le matériau de référence le plus fréquemment employé est le disulfide de carbone (CS_2), en raison de sa forte non-linéarité et de sa disponibilité commerciale. Cependant, du fait de la grande variété des techniques expérimentales utilisées (mélange dégénéré à quatre ondes, génération de troisième harmonique, z-scan, etc.) et de la diversité des conditions expérimentales (taux de répétition du laser, longueur d'onde, durée de l'impulsion, etc.), la comparaison, même avec un matériau de référence, devient parfois une tâche difficile puisque des non-linéarités de différentes origines physiques peuvent intervenir. Par exemple, une impulsion longue dans des conditions de résonance induit une réponse retardée provenant de transitions vers des niveaux excités, tandis qu'une impulsion ultra-brève permet la mesure de la réponse purement électronique (« instantanée »).

III.2. Principe de la mesure

La méthode de détermination de l'indice de réfraction non-linéaire d'un milieu est basée sur la caractérisation de la phase temporelle induite par propagation non-linéaire d'une impulsion ultra-brève. Si l'on suppose une réponse quasi-instantanée du

milieu, c'est-à-dire une réponse de nature purement électronique, alors la phase non-linéaire accumulée par l'impulsion après propagation sur une longueur L s'exprime à travers la relation :

$$\varphi(x,y,t) = \int_0^L \frac{2\pi n_2 I(x,y,z,t)}{\lambda} dz \quad (\text{III-1})$$

où $I(x,y,z,t)$ est la distribution spatio-temporelle en intensité de l'impulsion et n_2 l'indice non linéaire du 1^{er} ordre. La figure 14 représente l'orientation des axes (x,y,z) relativement à la direction de propagation du faisceau laser.

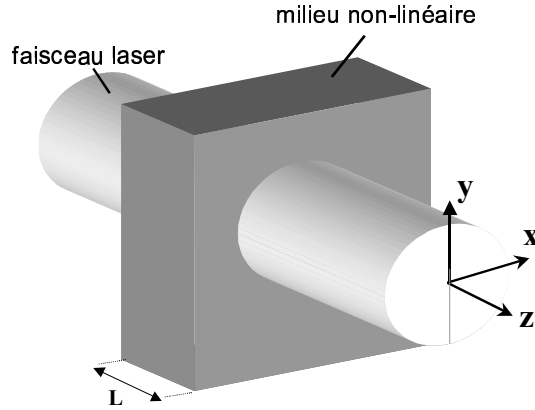


Figure 14 : Représentation du faisceau collimaté traversant le milieu non linéaire. L'orientation des axes (x,y,z) est indiquée.

Si le faisceau laser est collimaté à l'aide d'un télescope, on peut considérer que le profil transverse en intensité est conservé au cours de la traversée du milieu non linéaire $I(x,y,z,t)=I(x,y,t)$. En intégrant l'équation (III-1), il vient alors :

$$\varphi(x,y,t) = \frac{2\pi n_2 I(x,y,t)}{\lambda} L, \quad (\text{III-2})$$

où L est la longueur du milieu non-linéaire traversé. En supposant un profil spatial et temporel gaussien, l'intensité s'écrit alors:

$$I(x,y,t) = I_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \exp \left[- \left(2 \frac{(x^2 + y^2)}{W^2} \right) \right], \quad (\text{III-3})$$

où I_0 est l'intensité maximale, τ_p est la durée de l'impulsion (largeur totale à mi-hauteur du profil temporel en intensité) et W est la dimension du faisceau (demi-largeur à $1/e^2$ du maximum d'intensité). La mesure de la phase par notre dispositif d'interférométrie spectrale n'est pas résolue spatialement. Notons cependant qu'un dispositif SPIDER permettant des mesures résolues spatialement a récemment été développé par le groupe de I. A. Walmsley[14]. Par conséquent, la phase temporelle mesurée est moyennée spatialement :

$$\bar{\varphi}(t) = \frac{\iint \varphi(x,y,t) dx dy}{A_{\text{eff}}} \quad (\text{III-4})$$

où A_{eff} est l'aire effective du profil transverse en intensité du faisceau. Pour un profil transverse gaussien, on calcule :

$$A_{\text{eff}} = \pi W^2 \quad (\text{III-5})$$

Après intégration sur l'espace, la phase temporelle moyennée s'écrit alors:

$$\bar{\varphi}(t) = \frac{2\pi n_2}{\lambda} \frac{I_0}{2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] L \quad (\text{III-6})$$

L'énergie E d'une impulsion est par définition l'intégrale sur le temps et l'espace de l'intensité,

$$\iiint_{x,y,t} I(x,y,z) dx dy dt = E \quad (\text{III-7})$$

La relation précédente permet d'exprimer l'intensité maximale en fonction de l'énergie, de la taille du faisceau et de la durée de l'impulsion :

$$I_0 = 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{E}{\tau_p \pi W^2} \quad (\text{III-8})$$

Finalement, la phase temporelle moyennée s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}(t) &= 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{n_2 E L}{\lambda W^2 \tau_p} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \\ &= A_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

où A_0 est l'amplitude totale de la phase temporelle.

Il est alors possible d'extraire l'indice de réfraction non-linéaire en fonction de grandeurs mesurables :

$$n_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} A_0 \frac{\lambda W^2 \tau_p}{L E} \quad (\text{III-10})$$

La détermination de la dimension du faisceau W s'accomplit à l'aide d'une simple caméra CCD. La durée de l'impulsion τ_p et l'amplitude de la phase spectrale temporelle A_0 sont obtenues en caractérisant par la méthode SPIDER l'impulsion auto-modulée en phase.

III.3. Protocole expérimental

III.3.1. Mesure de la dimension du faisceau

La répartition transverse en intensité d'un faisceau gaussien elliptique est décrite par la relation :

$$I(x,y) = \text{cste} \times \exp \left[- \left(\frac{2x^2}{W_x^2} + \frac{2y^2}{W_y^2} \right) \right] \quad (\text{III-11})$$

La mesure des dimensions du faisceau (W_x , W_y) est effectuée grâce à une caméra placée dans le plan transverse du faisceau permet de visualiser directement la distribution en intensité du faisceau. La connaissance des dimensions d'un pixel de la matrice, permet ensuite de redimensionner l'image. L'image est enfin analysée numériquement pour déterminer les dimensions transverses du faisceau (voir figure 15).

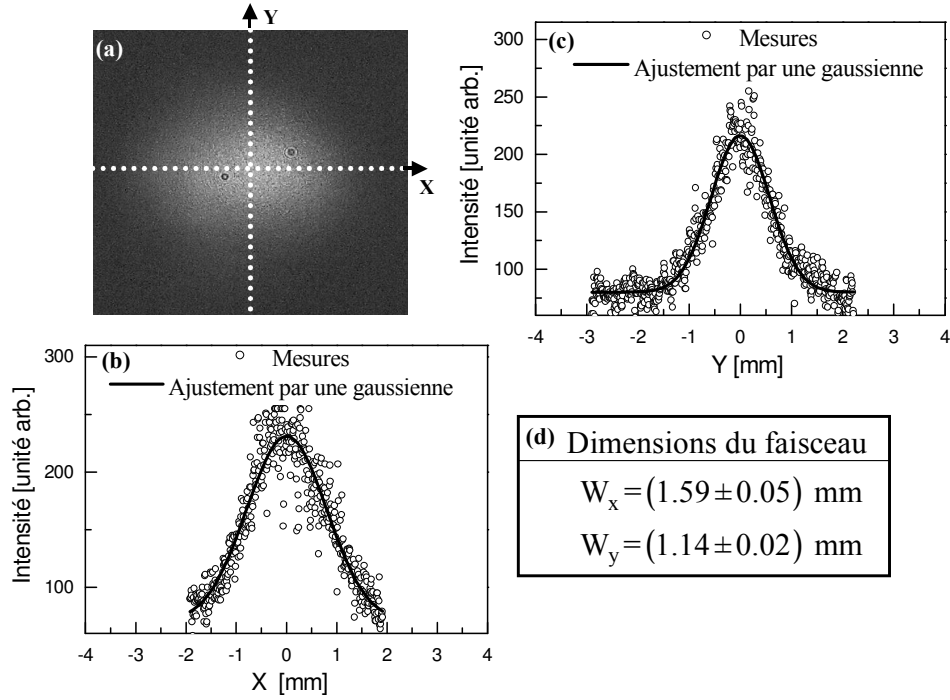


Figure 15 : Mesure des dimensions du faisceau à l'aide d'une matrice CCD. (a) Exemple d'image du faisceau enregistré par la caméra CCD. Les traits horizontaux et verticaux localisent respectivement les profils mesurés sur les figures 14(b) et 14(c) ; (b)-(c) Profils déduits de l'image représentée sur la figure 14(a). Les courbes pleines sont les gaussiennes obtenues par ajustements par moindres carrés. (d) Dimensions du faisceau déduites des ajustements.

Lors de la mesure d'indices non-linéaires, la caméra est placée juste avant l'échantillon étudié. Une vérification de la bonne collimation du faisceau peut également être effectuée à l'aide de la caméra en comparant les dimensions du faisceau à différentes cotes z. Lors de l'utilisation des équations du paragraphe précédent, la « surface » du faisceau W^2 sera prise comme le produit $W_x \times W_y$.

III.3.2. Mesure de la phase temporelle

La mesure de la phase temporelle requiert quelques précautions. En effet, il faut s'assurer de mesurer uniquement la phase d'origine non-linéaire induite par propagation à travers le milieu étudié. Afin de soustraire la phase due à la propagation linéaire dans

le milieu, un ajustement du compresseur (i.e. de la phase quadratique) de la source laser est effectué afin d'obtenir une phase temporelle nulle, pour une très faible énergie (phase temporelle non-linéaire négligeable).

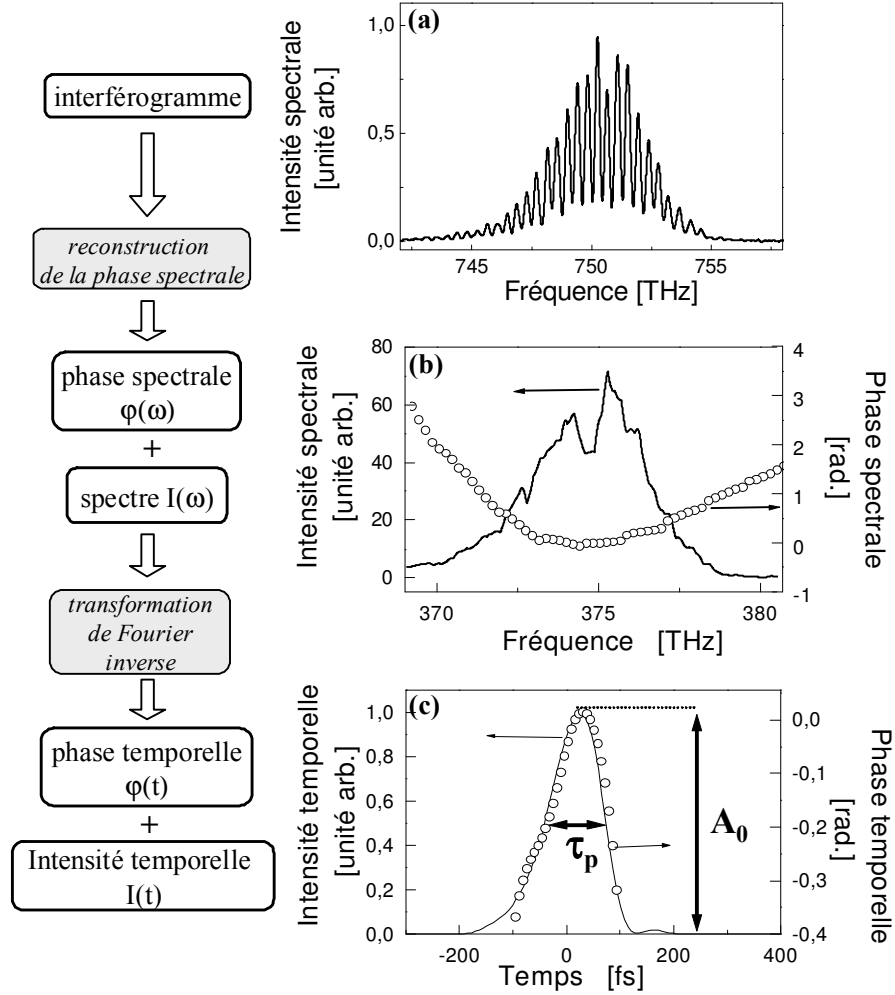


Figure 16 : Exemple de la reconstruction dans le domaine temporel d'une impulsion auto-modulée en phase par CS_2 . La mesure a été réalisée à une intensité de 2 GW/cm^2 . (a) Interférogramme (b) Intensité spectrale (ligne pleine) et phase spectrale (cercles). (c) Intensité temporelle (ligne pleine) et phase temporelle (cercles). La durée de l'impulsion τ_p et l'amplitude de la phase temporelle A_0 , grandeurs impliquées dans le calcul de l'indice de réfraction non-linéaire, sont indiquées. L'évolution temporelle de la phase suit l'enveloppe temporelle de l'intensité : c'est la signature de la réponse non-linéaire instantanée du milieu.

Un exemple de caractérisation expérimentale d'impulsion auto-modulée en phase par la méthode SPIDER est donné sur la figure 16.

III.3.3. Condition sur l'intensité

Dans le paragraphe III-2, nous avons considéré que les dimensions du faisceau n'évoluaient pas lors de sa propagation dans le milieu non-linéaire. Cette hypothèse reste valide si le faisceau ne subit pas le phénomène d'auto-focalisation de façon trop importante. Ceci est assuré si l'intégrale B [15], définie par

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L n_2 I(0,0,0,z) dz, \quad (\text{III-12})$$

reste inférieure à 2 radians. Cette intégrale est la phase maximale accumulée par l'impulsion après sa traversée du milieu non-linéaire. Pour notre configuration (faisceau collimaté à profil transverse gaussien), cette intégrale est égale à $2A_0$, par conséquent il faut s'assurer que l'amplitude totale de la phase temporelle reste inférieure à un radian. On peut noter que cette condition entraîne également le fait que le spectre soit peu affecté par la propagation (voir figures 4 et 16).

III.4. Résultats expérimentaux

Les indices de réfraction non-linéaires ont été déterminés par la méthode décrite précédemment pour deux solvants habituellement utilisés comme matériau de référence :

- le disulfide de carbone : CS_2
- le toluène : C_7H_8

Les solvants utilisés étaient de qualité spectroscopique et étaient contenus dans des cellules de quartz de longueur L de 5 et 10 mm. Les mesures ont été effectuées dans un régime d'intensité tel que la non-linéarité des solvants ne soit pas saturée et que le faisceau ne subisse pas le phénomène d'auto-focalisation de manière trop importante (borne supérieure) et tel que la phase temporelle induite soit quantifiable (borne

inférieure). L'intensité du champ varie en jouant sur l'énergie des impulsions et les dimensions du faisceau. La gamme des intensités parcourue pour l'étude du toluène, choisie selon les critères précédemment établis, s'étale de 8.5 à 33 GW/cm². La réponse non-linéaire du disulfide de carbone est plus importante que celle du toluène, par conséquent les intensités utilisées pour l'étude de celui-ci ont été légèrement plus faibles, de 1.8 à 4.2 GW/cm². Tous les interférogrammes analysés ont été moyennés sur 20 tirs lasers.

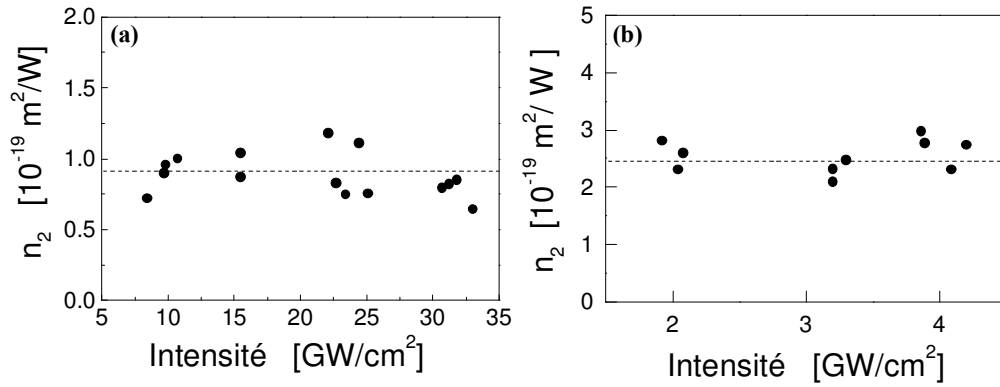


Figure 17 : Indices de réfractons non-linéaires mesurés par interférométrie spectrale à différentes intensités pour (a) le toluène ; (b) le disulfide de carbone. Les lignes en traits pointillés représentent les valeurs moyennes des indices non-linéaires.

Les résultats expérimentaux obtenus pour le toluène et le disulfide de carbone sont donnés respectivement sur les figures 17(a) et 17(b). Sur les plages d'intensités explorées pour chacun des deux solvants, la constance des indices non-linéaires indique que les phénomènes non-linéaires ne sont pas saturés. Une comparaison des mesures effectuées grâce à la méthode de caractérisation complète et de celles obtenues par la méthode traditionnelle Z-scan [16] est donnée dans le tableau 2. Les barres d'erreurs données pour les mesures SPIDER sont statistiques. Les résultats présentent un accord fort satisfaisant confirmant la fiabilité de la nouvelle méthode de caractérisation basée sur l'utilisation du SPIDER.

$$n_2(m^2/W)$$

<i>technique</i> ➡	Z-scan	SPIDER
<i>solvant</i> ↓		
CS ₂	(3.1±1.0)×10 ⁻¹⁹	(2.5±0.3)×10 ⁻¹⁹
Toluène	(1.3±0.6)×10 ⁻¹⁹	(0.9±0.2)×10 ⁻¹⁹

Tableau 2 : Comparaison des indices de réfraction non-linéaire obtenus par les deux techniques expérimentales : Z-scan, SPIDER.

Une discussion plus complète des résultats expérimentaux est donnée dans l'article [17].

III.5. Conclusion

Nous avons démontré que le dispositif SPIDER, originellement destiné à diagnostiquer la bonne recompression d'impulsions en sortie de chaînes lasers femtosecondes, peut permettre la mesure d'indice optique non-linéaire. Les indices de deux matériaux de référence (CS₂, toluène) ont été obtenus par cette méthode. Ils ont été comparés à des mesures faites parallèlement par la méthode Z-scan. Le bon accord observé nous a permis de valider la fiabilité de notre méthode. Il faut souligner le fait que les mesures peuvent être effectuées en monocoup et éventuellement résolues spatialement.

Chapitre IV - Mise en forme d'impulsions lumineuses ultra-brèves : principe et mise en œuvre

Ce chapitre est consacré à la mise en forme d'impulsions lumineuses ultra-brèves. Après une introduction présentant quelques modulateurs élémentaires, le principe de la mise en forme dans le domaine spectral est exposé. La ligne 4-f à dispersion nulle, dispositif optique permettant d'œuvrer dans ce domaine, est ensuite présentée et sa mise en place pratique est discutée. Le principe du modulateur de lumière spatial à cristaux liquides, qui est inséré dans la ligne 4-f pour moduler la phase spectrale, est décrit. La méthode de calibration de ce modulateur est ensuite donnée. Enfin quelques exemples de phases programmées et mesurées par le dispositif SPIDER parachèvent ce chapitre.

IV.1. Introduction

De manière très générale, mettre en forme une impulsion ultra-brève consiste à modifier les paramètres du champ électrique associé à cette impulsion (durée, fréquence centrale, enveloppe temporelle, phase spectrale, etc.) à l'aide de modulateurs. La mise en forme peut être réalisée à l'aide de modulateurs élémentaires (figure 18).

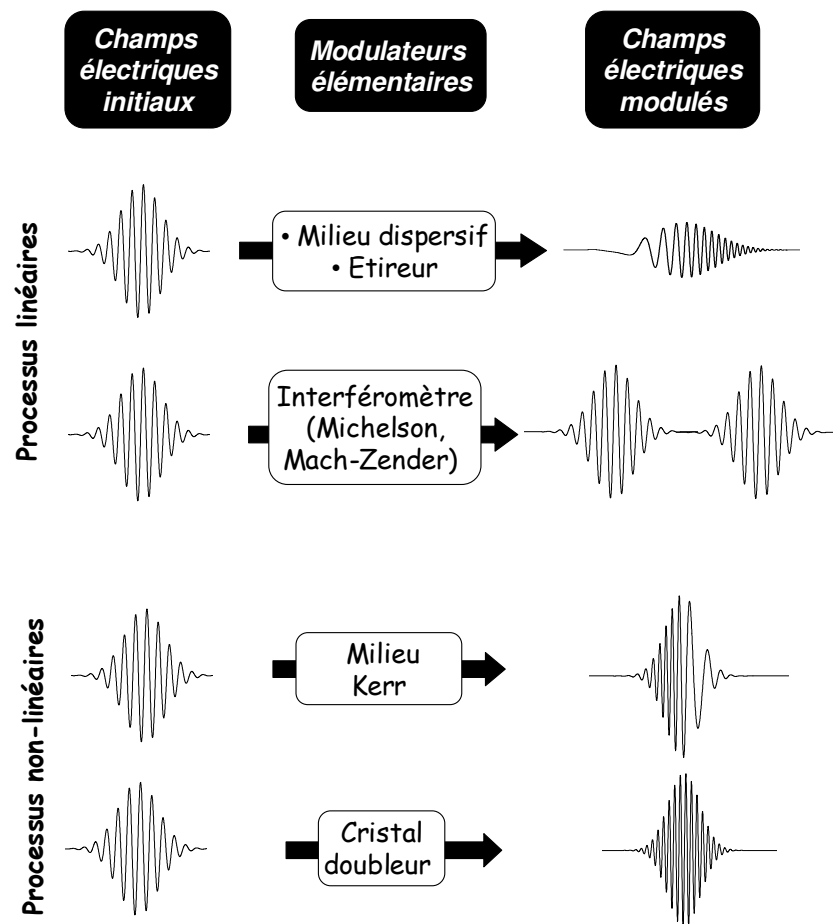


Figure 18 : Quelques exemples de modulateurs élémentaires. Les champs électriques temporels sont présentés avant et après modulation.

- *La propagation linéaire dans un milieu dispersif ou dans un dispositif étireur autorise un contrôle de la durée de l'impulsion au travers du glissement de fréquence linéaire induit.*
- *L'utilisation d'un interféromètre permet de dupliquer une impulsion, et ainsi de créer un doublet d'impulsions de délai ajustable. On peut noter que le spectre associé aux deux impulsions est cannelé (mise en forme de l'amplitude spectrale).*
- *La propagation dans un milieu non-linéaire (automodulation de phase) induit la génération de nouvelles composantes spectrales tout en conservant intacte l'enveloppe temporelle de l'impulsion.*
- *L'utilisation de cristal doubleur, sommateur, etc. permet de traduire le spectre d'une impulsion.*

Dans tous les exemples présentés ici, les paramètres de contrôle des modulateurs sont limités (longueur du milieu dispersif pour la propagation linéaire, indice non-linéaire pour l'automodulation de phase, etc.) résultant en des mises en forme peu complexe. Afin d'augmenter la complexité du champ, le nombre de paramètre de contrôle doit être plus important. Une modulation directe dans le domaine temporel n'est pas envisageable puisqu'actuellement aucun dispositif physique³ ne fonctionne à une échelle de temps femtoseconde. La solution judicieuse apportée à ce problème est la technique de mise en forme indirecte dans le domaine des fréquences.

³ A part une impulsion ultra-brève.

IV.2. Mise en forme par filtrage spectral

IV.2.1. Principe

Dans le domaine spectral, un filtre est caractérisé par sa réponse complexe en fréquence notée $H(\omega)$. Le champ spectral complexe à la sortie du filtre $E_{\text{sortie}}(\omega)$ est simplement le produit du champ en entrée $E_{\text{entrée}}(\omega)$ et de la réponse en fréquence du filtre $H(\omega)$:

$$E_{\text{sortie}}(\omega) = E_{\text{entrée}}(\omega) H(\omega) \quad (\text{IV-1})$$

La réponse complexe du filtre peut s'écrire en terme d'amplitude $|H(\omega)|$ et de phase $\phi(\omega)$:

$$H(\omega) = |H(\omega)| \exp[i\phi(\omega)] \quad (\text{IV-2})$$

Pour travailler pratiquement dans le domaine des fréquences, il faut accomplir une transformée de Fourier. Celle-ci, réalisée expérimentalement de manière optique à l'aide de composants simples, résulte en une distribution spatiale des composantes spectrales. Un filtrage spectral de ces composantes est ensuite réalisé à l'aide d'un modulateur de lumière spatial. Après filtrage dans le domaine spectral, une transformée de Fourier inverse permet ensuite de revenir dans le domaine temporel. Expérimentalement, celle-ci est également réalisée de façon optique. La figure 19 illustre schématiquement les différentes étapes nécessaires à la mise en œuvre du façonnage d'impulsion dans le domaine spectral. La figure indique le fait qu'une modulation dans le domaine spectrale entraîne une modification de la structure temporelle de l'impulsion. Il faut noter qu'une modulation de phase pure (i.e. avec la contrainte $|H(\omega)|=1$) permet d'obtenir une grande variété de formes temporelles. En effet, le profil temporel d'une impulsion ultra-brève résulte des interférences entre les différentes composantes spectrales, et par conséquent une modulation de la phase spectrale entraîne une modification de l'enveloppe temporelle.

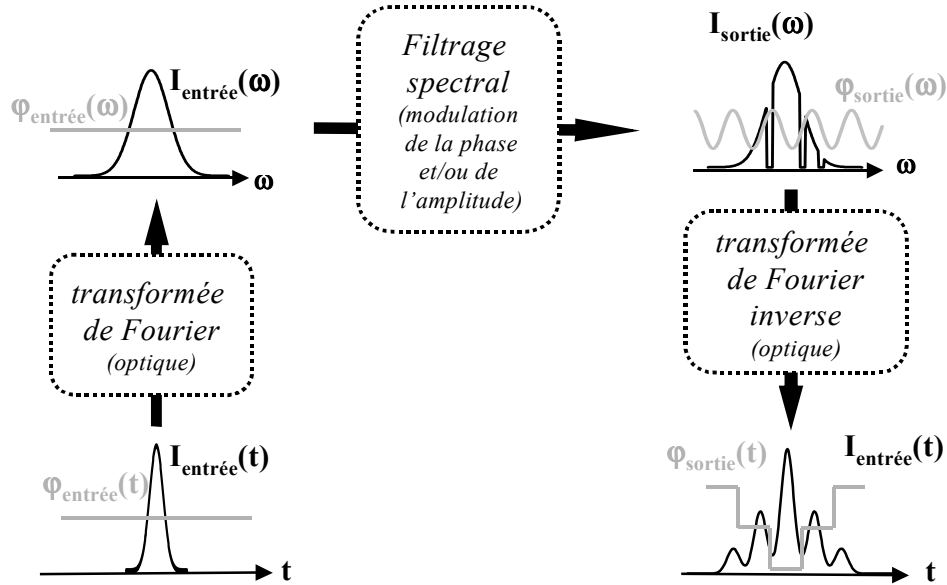


Figure 19 : Principe de la mise en forme par filtrage spectral.

Les deux transformées de Fourier permettant d'effectuer le filtrage dans le domaine spectral sont réalisées expérimentalement à l'aide d'une ligne 4-f à dispersion nulle. Le paragraphe suivant est consacré à l'exposition complète de cette ligne.

IV.2.2. Ligne 4-f à dispersion nulle

IV.2.2.1. Présentation générale

La ligne 4-f à dispersion nulle[18-20] est un dispositif optique composé de deux éléments dispersifs et de deux éléments de focalisation. Une représentation schématisée de la ligne montée au laboratoire est donnée sur la figure 20(a). L'impulsion incidente est tout d'abord dispersée par un réseau de diffraction (R_1). Un miroir cylindrique (MC_1) de longueur focale f , placé à une distance f du réseau (R_1), permet ensuite de rendre les différentes composantes spectrales parallèles entre elles tout en les focalisant dans le plan de Fourier (P.F.). C'est dans ce plan, où les différentes composantes sont séparées spatialement, que l'on introduira un modulateur de lumière spatial afin d'effectuer le filtrage spectral. Le couple (R_1 , MC_1) permet ici la réalisation de la transformée de Fourier optique. Pour reconstruire l'impulsion originelle, c'est à dire effectuer une transformée de Fourier inverse, un second couple miroir-réseau,

symétrique du premier couple, est utilisé. Le miroir cylindrique (MC_2), placé à une distance f du plan de Fourier, collimate les composantes spectrales. Enfin un réseau (R_2), disposé à une distance f du miroir (R_2), les superpose spatialement. Les conditions pour que la ligne n'introduise pas de dispersion (i.e. pour que l'impulsion de sortie soit identique à l'impulsion d'entrée) sont représentées sur la figure 20(b). La dénomination 4-f prend ici tout son sens.

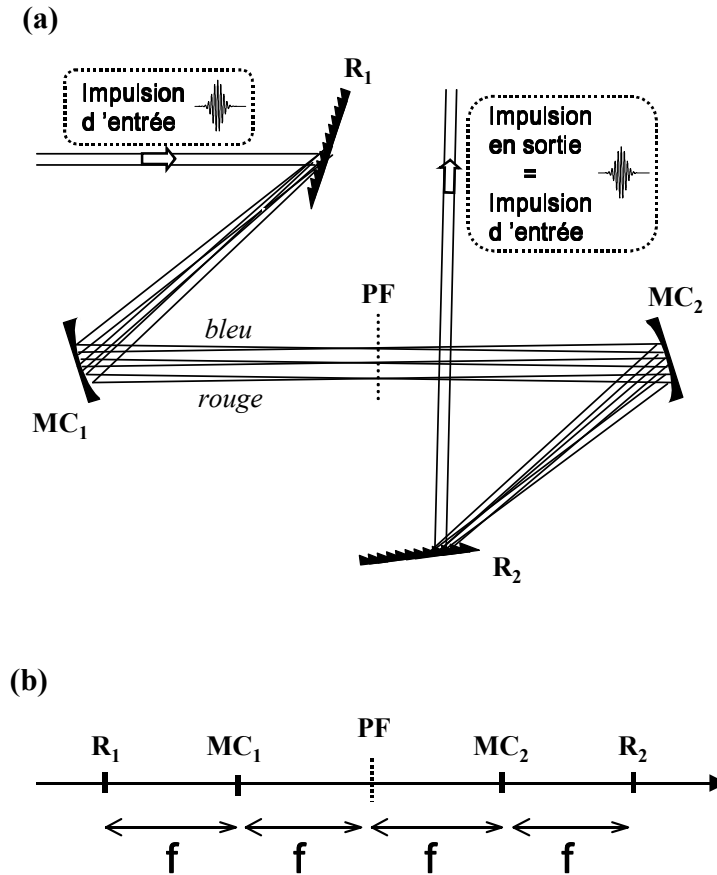


Figure 20 : (a) Représentation de la ligne 4-f à dispersion nulle. $R_{1,2}$: réseaux de diffraction ; $MC_{1,2}$: miroirs cylindriques ; PF : plan de Fourier. (b) Conditions sur les distances séparant les différents éléments optiques de la ligne 4-f pour que celle-ci soit à dispersion nulle (f est la longueur focale des miroirs cylindriques).

IV.2.2.2. Choix des optiques

Les caractéristiques des réseaux et miroirs composant la ligne que nous avons montée au laboratoire sont présentées ci-dessous.

- Les deux réseaux sont de type holographique et sont recouverts d'un traitement à base d'or. Ils possèdent 1200 lignes/mm ce qui correspond à un pas (noté d dans la suite du mémoire) de 833 nm. L'efficacité de diffraction sur le premier ordre est supérieure à 80% (pour un angle d'incidence de 13°).
- Les miroirs cylindriques possèdent une longueur focale de 200 mm. Le choix d'utiliser des optiques réfléchives (miroirs) plutôt que des optiques réfractives (lentilles) pour la réalisation de la ligne à dispersion nulle a été motivé par plusieurs points. L'utilisation de lentilles introduit des aberrations qui peuvent entraîner une distorsion de l'impulsion [ref]. De plus, l'emploi de miroirs conduit à un système replié sur lui-même, beaucoup plus compact que ceux comprenant des lentilles. L'emploi de miroirs de géométrie cylindrique plutôt que sphérique permet de focaliser le faisceau uniquement dans une direction. Ceci conduit à un profil transverse en intensité plus étendu dans le plan de Fourier. L'énergie par impulsion qui peut être transmise à travers le modulateur sans l'endommager sera donc plus importante. Le choix de la focale a lui été effectué en fonction de la dispersion que l'on souhaitait obtenir dans le plan de Fourier (voir le paragraphe consacré à la dispersion dans le plan de Fourier).

IV.2.2.3. Procédure d'alignement de la ligne

L'alignement optique de la ligne à dispersion nulle est une chose délicate. Il peut être décomposé en plusieurs étapes dont certaines nécessitent un diagnostic précis. Cette section présente les différentes étapes, ainsi que les diagnostics associés.

(i) Collimation et ajustement de la dimension du faisceau laser :

Le faisceau laser à l'entrée de la ligne doit être parfaitement collimaté afin que les composantes spectrales soient bien focalisées dans le plan de Fourier. De plus, sa dimension doit être adaptée à la dimension du modulateur spatial qui sera placé dans le plan de Fourier. Cet ajustement est effectué à l'aide d'un télescope dont la deuxième lentille peut être translatée de manière fine le long de l'axe optique.

(ii) Orientation du premier réseau :

L'orientation du premier réseau ne pose pas de difficulté particulière. Le choix de l'angle d'incidence θ_i du faisceau sur le réseau est effectué en fonction de la dispersion dans le plan de Fourier que l'on souhaite obtenir (voir section suivante). Celle-ci est habituellement choisie afin d'illuminer la totalité de la partie active du modulateur spatial.

(iii) Positionnement du premier miroir cylindrique :

Le premier miroir cylindrique doit être placé exactement à une distance f du premier réseau. L'angle d'incidence du faisceau sur le miroir cylindrique doit être minimisé afin d'éviter les aberrations (astigmatisme).

(iv) Positionnement du second miroir cylindrique :

Le second miroir cylindrique doit être disposé à une distance $2f$ du premier miroir. L'angle d'incidence du faisceau sur le second miroir doit également être minimisé.

(v) Positionnement grossier du second réseau :

Le second réseau est positionné grossièrement à une distance f du second miroir cylindrique.

(vi) Orientation du second réseau :

L'orientation du second réseau est un réglage critique. Une mauvaise orientation de ce réseau entraîne un mauvais recouvrement spatial des différentes composantes spectrales. Pour avoir un bon recouvrement, il faut que l'angle d'incidence sur le second réseau soit égal à l'angle de diffraction du faisceau en sortie du premier réseau. Pour diagnostiquer la qualité du réglage, un masque est inséré dans le plan de Fourier. Ce masque obture la

partie centrale du spectre et ne laisse passer que les composantes extrêmes. Une caméra CCD permet ensuite de visualiser le profil spatial du faisceau. Si l'orientation est mauvaise, deux spots correspondants aux deux tronçons de spectres transmis, sont observés (figure 21(a)). Un ajustement fin de l'orientation permet d'aboutir au recouvrement spatial de ces deux spots (figure 21(b)). Pour obtenir la meilleure précision, le masque doit être le plus large possible, la matrice placée à une distance importante du second réseau.

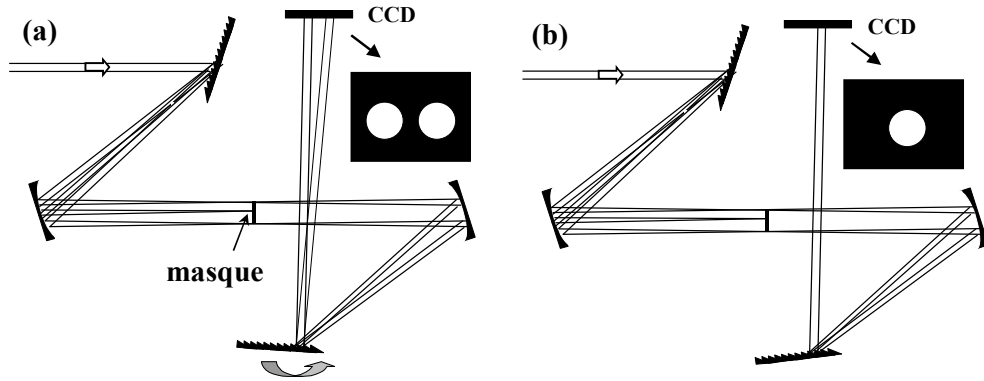


Figure 21 : Diagnostic de l'orientation du second réseau de la ligne à dispersion nulle. (a) Mauvaise orientation; (b) Orientation correcte.

(vii) Positionnement fin du second réseau :

Le positionnement du second réseau (R_2) est également un réglage critique. En effet, la ligne 4-f n'introduit aucune dispersion seulement si la distance entre le deuxième miroir cylindrique (MC2) et le deuxième réseau (R_2) vaut exactement f . La phase spectrale introduite par la ligne pour une distance $(f+L)$ peut être approchée par une phase quadratique de la forme $\varphi(\omega) = (1/2)\varphi_2(\omega - \omega_0)^2$, avec :

$$\varphi_2 = \frac{\lambda_0^3 L}{2\pi c^2 d^2 \cos^2 \theta_{d0}} \quad (\text{IV-3})$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale, d le pas du réseau et θ_{d0} l'angle de diffraction de la longueur d'onde centrale. La mesure de la phase spectrale de l'impulsion en sortie de la ligne par la méthode SPIDER permet d'ajuster finement la position du second réseau. Lorsque la ligne est effectivement à dispersion nulle ($L=0$), la phase spectrale est constante sur tout le spectre. Des mesures de phases spectrales pour différentes valeurs

de L sont représentées sur la figure 22. Il faut noter que la phase spectrale de l'impulsion à l'entrée de la ligne avait été soigneusement ajustée pour être constante.

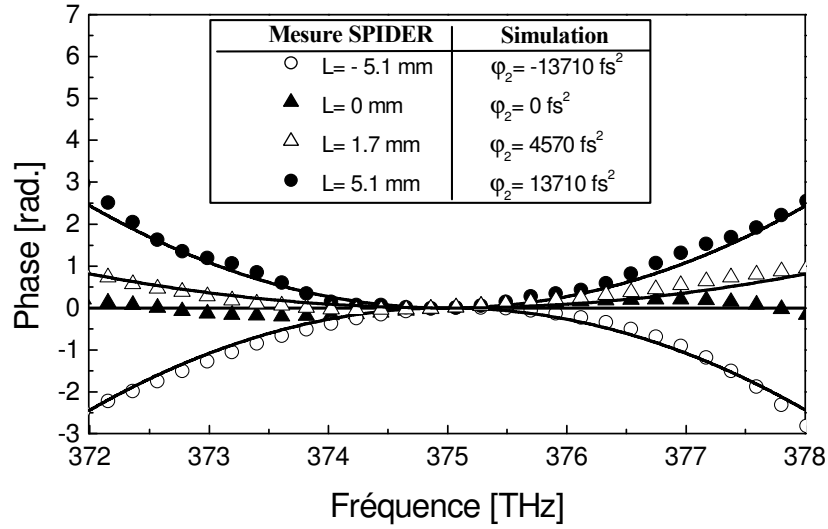


Figure 22 : Phases spectrales mesurées par la méthode SPIDER pour différentes positions du second réseau. Les traits pleins sont les simulations obtenues à partir de l'équation (III-1) pour les différentes valeurs de L .

Ce dernier ajustement ayant été réalisé, l'impulsion en entrée et en sortie de la ligne est exactement la même. Elle n'a subi aucune déformation. Ce point est illustré sur la figure 23, où les mesures par la méthode SPIDER des profils temporels de l'impulsion en entrée et en sortie de la ligne sont représentées. On voit clairement que l'impulsion en sortie de la ligne n'a pas été modifiée : la ligne 4-f est effectivement à dispersion nulle.

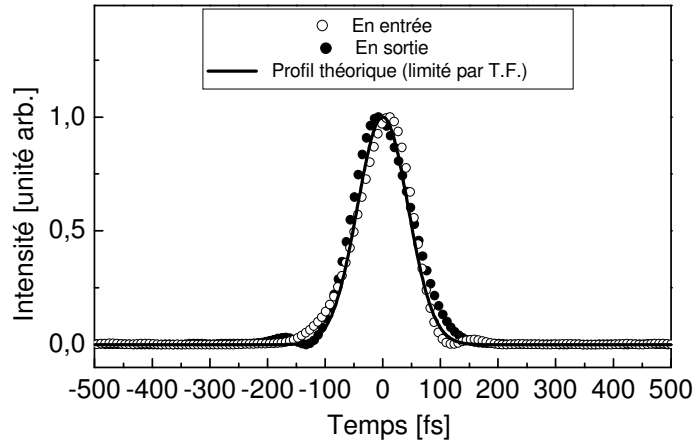


Figure 23 : Profils temporels mesurés de l'impulsion en entrée et en sortie de la ligne. La ligne en trait plein est obtenue numériquement à partir du spectre mesuré et en supposant une phase spectrale plate (impulsion limitée par transformée de Fourier).

IV.2.2.4. Dispersion spatiale dans le plan de Fourier

IV.2.2.4.1. Modélisation

Afin de déterminer de manière précise, la position de chaque composante spectrale dans le plan de Fourier, deux équations sont utilisées. La première est la relation associée à la diffraction du premier ordre d'un réseau :

$$\sin\theta_d + \sin\theta_i = \frac{\lambda}{d}, \quad (\text{IV-4})$$

où l'angle d'incidence θ_i est fixé, θ_d est l'angle de diffraction et d la périodicité du réseau. La seconde équation est déduite de considérations géométriques simples (voir figure 24) :

$$\tan(\theta_d - \theta_{d0}) = \frac{x}{f}, \quad (\text{IV-5})$$

où θ_{d0} est l'angle de diffraction de la longueur d'onde centrale, f la longueur focale du miroir cylindrique et x est le décalage latéral d'une composante fréquentielle particulière vis à vis de l'axe optique.

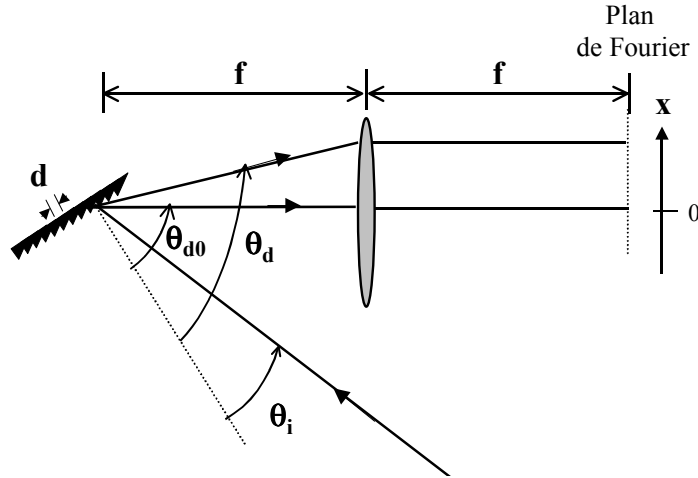


Figure 24 : Configuration des fréquences dans le plan de Fourier. f : longueur focale du miroir cylindrique. θ_i : angle d'incidence du faisceau sur le réseau. θ_{d0} : angle de diffraction du faisceau associé à la longueur d'onde centrale λ_0 . Pour plus de clarté, le miroir cylindrique est ici figuré par une lentille.

En combinant les deux équations précédentes, il vient la relation suivante,

$$v = \frac{c}{d \left\{ \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{x}{f} \right) + \theta_{d0} \right] + \sin \theta_i \right\}}, \quad (\text{IV-6})$$

attribuant à la position x dans le plan de Fourier la fréquence v .

Le spectre associé aux impulsions délivrées par notre source laser femtoseconde étant relativement peu large, un développement limité au premier ordre de la fréquence autour de la position $x_0=0$ peut être réalisé,

$$v(x) = v_0 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x_0} x, \quad (\text{IV-7})$$

avec,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x_0} = \frac{-d \cos(\theta_{d0}) v_0^2}{f c}, \quad (\text{IV-8})$$

que l'on nommera facteur de dispersion.

Cette approximation linéaire est utilisée afin de simplifier la programmation du modulateur qui sera inséré dans le plan de Fourier. La validité de ce développement, pour les caractéristiques de nos optiques et pour un angle d'incidence de 13° , est

donnée sur la figure 25. On peut noter que pour un spectre plus large (i.e. une impulsion plus brève), la non linéarité de la distribution ne peut plus être négligée.

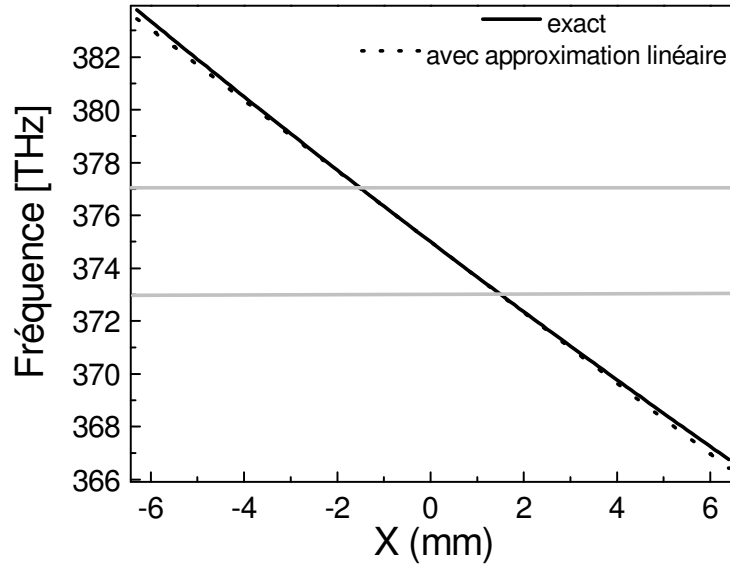


Figure 25 : Comparaison de la distribution des fréquences dans le plan de Fourier calculée avec approximation linéaire et sans approximation. Les fréquences délimitant la largeur totale à mi-hauteur du spectre de nos impulsions lasers sont figurées par les deux traits horizontaux.

Pour une longueur focale fixée (dans notre cas 200 mm), la dispersion dans le plan de Fourier peut être choisie en ajustant l'angle d'incidence θ_i sur le premier réseau (voir figure 26). De manière générale, cette dispersion est choisie pour imager le spectre sur la totalité de l'ouverture du dispositif de modulation, en prenant soin de ne pas masquer les ailes du spectre. Il faut noter qu'une réorientation du réseau nécessite un réalignement complet de la ligne à dispersion nulle.

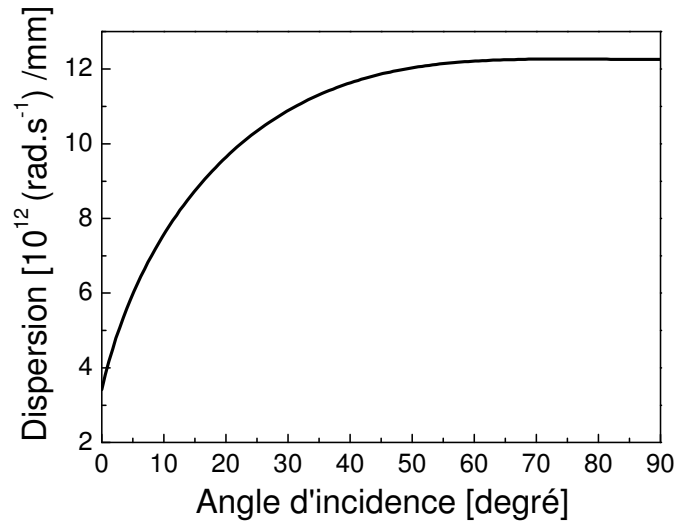


Figure 26 : Dispersion des pulsations dans le plan de Fourier calculé à partir des équations (IV-4) et (IV-8) en fonction de l'angle d'incidence sur le premier réseau pour nos paramètres expérimentaux.

IV.2.2.4.2. Détermination expérimentale

Comme le souligne la figure 26, la dispersion dans le plan de Fourier est fortement dépendante de l'angle d'incidence sur le premier réseau. Une estimation précise de cet angle étant expérimentalement difficile, il est nécessaire de déterminer la dispersion de manière expérimentale. Le schéma expérimental permettant la détermination de la distribution des fréquences dans le plan de Fourier est présenté sur la figure 27(a). Une lame de rasoir est insérée dans le plan de Fourier. Cette lame peut être déplacée dans le plan à l'aide d'une platine de translation calibrée. Pour chaque position x de la lame, l'intensité spectrale transmise est mesurée à l'aide d'un spectromètre et une longueur d'onde de coupure est déterminée. Un exemple de spectre tronqué est donné sur la figure 27(b).

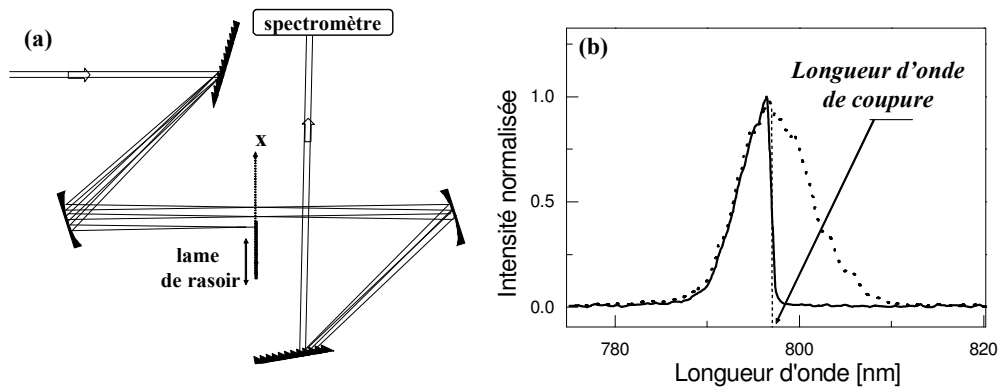


Figure 27 : (a) Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la dispersion spatiale dans le plan de Fourier. (b) Exemple d'un spectre tronqué. La courbe en pointillée est la mesure du spectre entier.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 28.

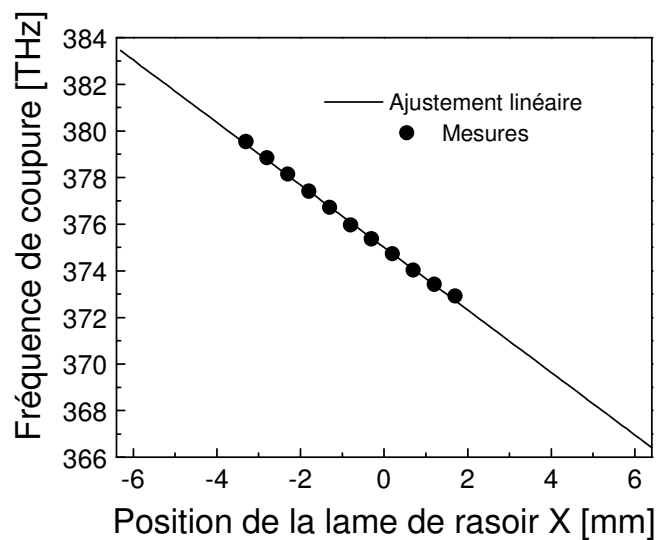


Figure 28 : Fréquences de coupures déduites des spectres tronqués pour différentes positions de la lame de rasoir. La ligne pleine est l'ajustement linéaire effectué sur l'ensemble des points de mesures.

Un ajustement linéaire effectué sur l'ensemble des points de mesure permet de déterminer le facteur de dispersion : $\gamma = 8.42 \times 10^{12} \text{ rad.s}^{-1}/\text{mm}$. Ce facteur est cohérent

avec la valeur calculée à partir de l'estimation de l'angle d'incidence sur le premier réseau.

IV.2.3. Modulateurs disponibles

De manière générale, un modulateur spatial de lumière permet d'atténuer (filtrage en amplitude) et/ou de retarder (filtrage en phase) localement et de façon contrôlée la lumière. Historiquement, les premiers modulateurs, utilisés pour la mise en forme d'impulsions ultra-brèves, sont des masques fixes [21, 22]. Ceux-ci, fabriqués à partir de substrat de silice fondue, permettent une modulation en amplitude et en phase. Des « trous » gravés dans le substrat permettent d'induire des variations locales de phase (par variations de chemin optique); des dépôts de films opaques induisent des variations de transmission. Une idée astucieuse permettant d'induire de simples retards sur les impulsions consiste à utiliser un miroir tournant inséré dans le plan de Fourier, induisant ainsi une phase spectrale linéaire dont l'amplitude dépend de l'orientation du miroir [23, 24]. L'utilisation de miroir déformable [25-29] ou de système acousto-optique [30-32] placé dans le plan de Fourier permet un contrôle programmé de la phase spectrale (et de l'amplitude spectrale dans le cas du système acousto-optique). Notre choix c'est orienté vers un modulateur à cristaux liquides adressés électriquement [33].

IV.2.4. Modulateur à cristaux liquides pixellisé

IV.2.4.1. Dimensions du modulateur

Notre modulateur de lumière spatial (SLM-128, CRI, Inc.) comprend 128 pixels que l'on peut contrôler indépendamment. Chaque pixel possède une hauteur de 2 mm et une largeur de 97 μm , l'espacement inter-pixel étant de 3 μm . L'ouverture totale du modulateur est de 1.28 cm. Un pixel possédant une surface plus importante (2 mm $\times$ 2 mm) permet de calibrer la réponse en phase.

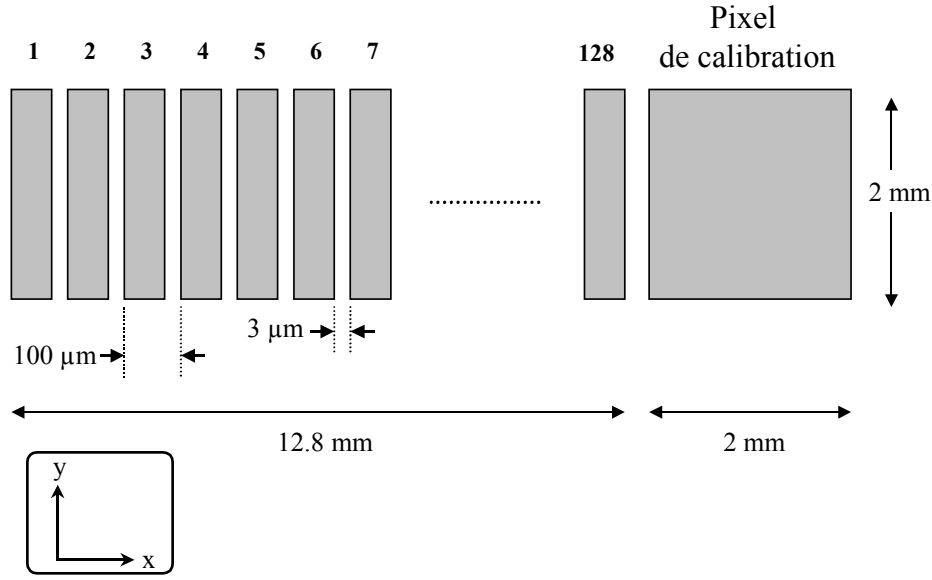


Figure 29 : Dimensions du modulateur de lumière spatial à cristaux liquides. Le modulateur comprend 128 pixels.

IV.2.4.2. Principe de la modulation en phase par la cellule à cristaux liquides adressée électriquement

La cellule à cristaux liquides est constituée d'une fine couche de cristaux liquides nématiques enserrée dans deux substrats de silice. Les deux substrats sont recouverts d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), qui est optiquement transparente mais électriquement conductrice. Si aucune différence de potentiel n'est appliquée aux bornes des électrodes qui constituent les deux substrats, les molécules de cristaux liquides sont alignées suivant l'axe x (figure 30(a)). Lorsque une tension est appliquée les molécules tendent à s'aligner dans les lignes de champs générées suivant l'axe z (figure 30(b)). Les cristaux liquides ont la propriété d'être fortement biréfringents, par conséquent l'indice optique vu par une onde polarisée suivant l'axe y dépend de l'orientation des molécules de cristaux liquides et par conséquent de la différence de potentiel appliquée. La phase accumulée par l'onde lors de la traversée de la cellule dépend donc de la tension appliquée V ,

$$\varphi(V, \lambda) = \frac{2\pi n(\lambda, V) d}{\lambda}, \quad (\text{IV-9})$$

où d est épaisseur de la cellule, n l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde.

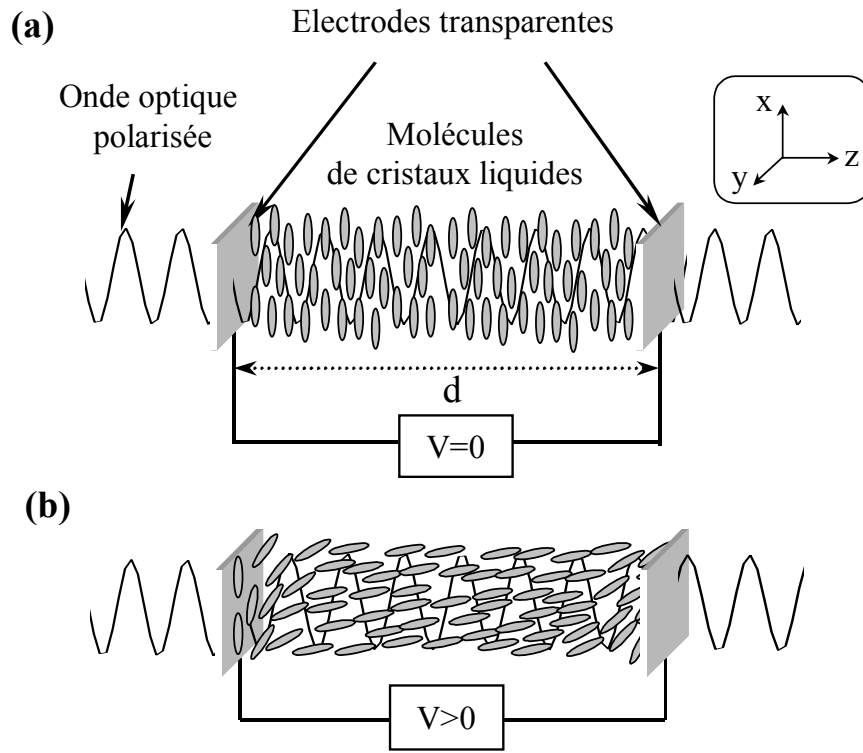


Figure 30 : Principe de fonctionnement d'une cellule à cristaux liquides. **(a)** Sans champ électrique, les molécules de cristaux liquides sont alignées suivant l'axe x . **(b)** Lorsque un champ électrique est appliqué suivant z , les molécules s'alignent suivant cet axe, entraînant une variation de l'indice de réfraction pour une onde optique polarisée suivant x .

La programmation du déphasage est réalisée à travers un niveau de commande directement proportionnel à la tension appliqué au pixel.

IV.2.4.3. Calibration de la réponse en phase du modulateur

Pour accomplir un contrôle précis de la phase, il est nécessaire de calibrer la réponse en phase du modulateur en fonction de la tension appliquée (i.e. du niveau de commande). Pour cela, le modulateur est utilisé comme modulateur d'amplitude [33]. Le dispositif expérimental utilisé pour la calibration est représenté sur la figure 31. Il

permet de mesurer la transmission d'un laser He-Ne entre polariseurs croisés en fonction de la tension appliquée. A partir de la courbe de transmission, on peut remonter à la réponse en phase du modulateur.

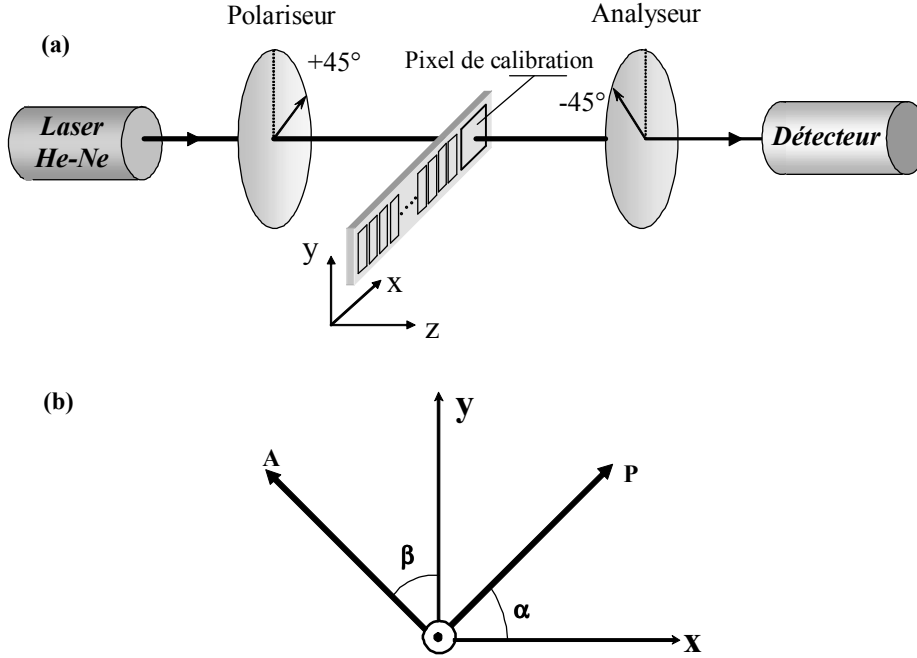


Figure 31 : (a) Dispositif expérimental pour la calibration de la réponse en phase du modulateur. (b) Orientation respective des axes du polariseur (P) et de l'analyseur (A). Les molécules de cristaux liquides, initialement alignées suivant l'axe x , s'orientent dans le plan $(x-z)$ sous l'application d'une différence de potentiel.

En effet, considérons le champ complexe associé à l'onde laser juste après le polariseur,

$$\vec{E} = E_0 \exp[i\omega t] \vec{e}_p, \quad (\text{IV-10})$$

où E_0 , ω , et $\vec{e}_p$ sont respectivement l'amplitude maximale, la pulsation et le vecteur unitaire orienté suivant l'axe du polariseur.

Décomposons, ce champ selon une composante E_x dans la direction de l'axe des x , et une composante E_y dans la direction de l'axe des y :

$$\vec{E} = E_0 \exp[i\omega t] (\cos\alpha \vec{e}_x + \sin\alpha \vec{e}_y). \quad (\text{IV-11})$$

Lors de la traversée du modulateur, la composante de polarisation suivant l'axe x subit un déphasage φ vis à vis de la composante suivant l'axe y. Le champ en sortie du modulateur s'écrit alors :

$$\vec{E} = E_0 (\cos\alpha \exp[i(\omega t - \varphi)] \vec{e}_x + \sin\alpha \exp[i\omega t] \vec{e}_y). \quad (\text{IV-12})$$

Le champ transmis à travers l'analyseur, qui correspond à la projection de ce champ sur l'axe de l'analyseur, s'écrit,

$$\vec{E} = E_0 \{ \cos\beta \sin\alpha \exp[i(\omega t)] - \sin\beta \cos\alpha \exp[i(\omega t - \varphi)] \} \vec{e}_a. \quad (\text{IV-13})$$

En choisissant $\alpha = \beta = 45^\circ$, le champ en sortie de l'analyseur s'écrit alors

$$\vec{E} = \frac{E_0}{2} \{ \exp[i\omega t] - \exp[i(\omega t - \varphi)] \} \vec{e}_a. \quad (\text{IV-14})$$

L'intensité temporelle associée est alors

$$I(t) \propto \frac{E_0^2}{2} \{ \cos^2(\omega t) + \cos^2(\omega t - \varphi) - \cos(2\omega t - \varphi) - \cos\varphi \}. \quad (\text{IV-15})$$

Le détecteur ne résout pas les oscillations optiques de l'intensité, sa réponse est proportionnelle à l'intensité temporelle moyennée :

$$\begin{aligned} I &\propto \frac{E_0^2}{2} [1 - \cos\varphi] \\ &\propto E_0^2 \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{IV-16})$$

La transmission T, rapport de l'intensité transmise I et de l'intensité incidente $I_0 \propto E_0^2$, s'exprime alors simplement par la relation :

$$T = \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (\text{IV-17})$$

En inversant la dernière relation il vient,

$$\varphi = 2 \cos^{-1}(\sqrt{T}). \quad (\text{IV-18})$$

La dernière équation met en évidence la relation entre la transmission et le déphasage.

Les mesures de transmission et les déphasages déduits sont donnés respectivement sur les figures 32(a) et (b).

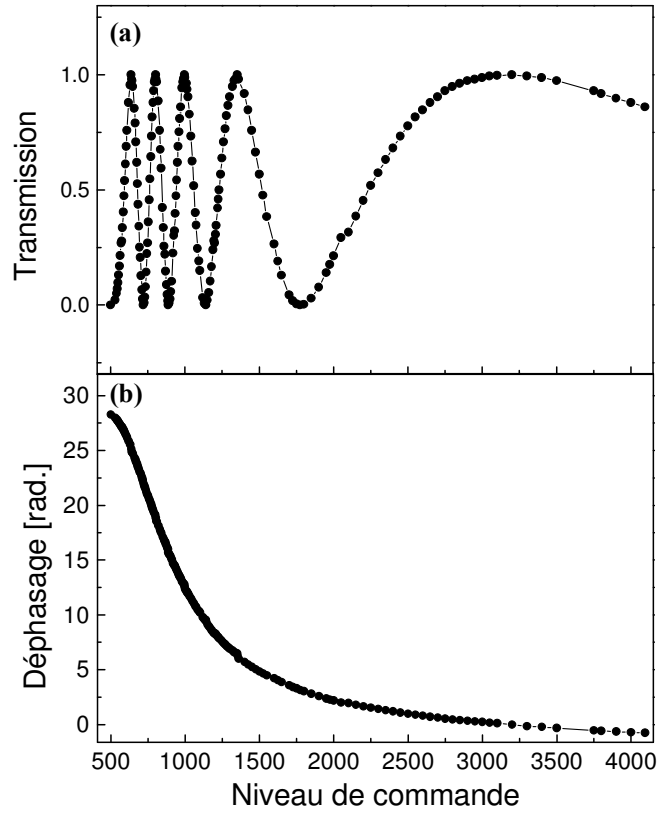


Figure 32 : (a) Mesure de la transmission en fonction du niveau de commande appliqué au pixel de calibrage. (b) Phase déduite des mesures de transmission à partir de la relation (IV-18).

Les déphasages déduits des mesures de transmission sont valables à la longueur d'onde du laser He-Ne ($\lambda_1=632.8$ nm). Pour obtenir le déphasage induit aux longueurs d'ondes λ_2 de notre laser (aux alentours de 800 nm), l'expression suivante est utilisée :

$$\varphi(\lambda_2) = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \left(\frac{n(\lambda_2)}{n(\lambda_1)} \right) \varphi(\lambda_1). \quad (\text{IV-19})$$

L'évolution du facteur multiplicatif apparaissant dans l'équation précédente est donnée sur la figure 33.

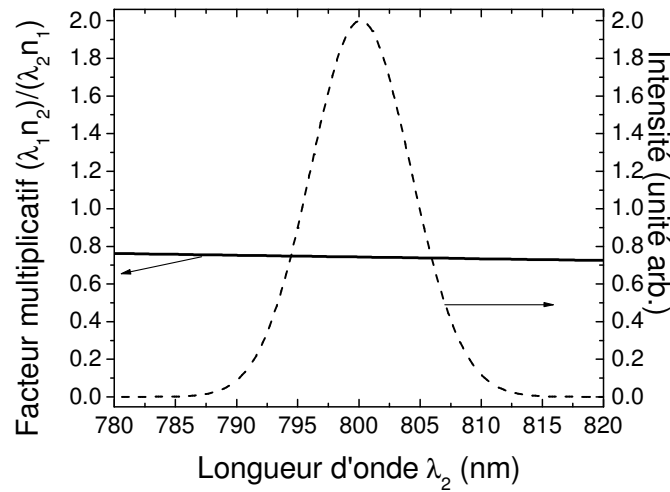


Figure 33 : Evolution du facteur multiplicatif (trait plein) de l'équation (IV-19) sur l'ensemble du spectre (courbe en pointillée).

Ce facteur est considéré comme « constant » pour l'ensemble des longueurs d'ondes constitutives du spectre. La courbe de calibration, « corrigée » pour la gamme de longueurs d'ondes de notre système laser, est présentée sur la figure 34.

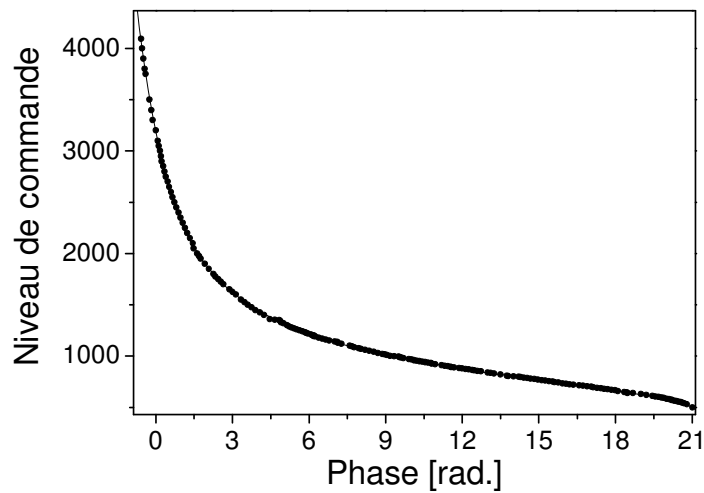


Figure 34 : Phase induite sur des composantes spectrales aux alentours de 375 THz en fonction du niveau de commande. Le trait plein représente l'ajustement par un polynôme de degré 9.

Un ajustement par une fonction polynomiale de degré 9 est effectué afin de pouvoir programmer la phase spectrale :

$$V = G(\varphi) = \sum_{k=0}^9 a_k \varphi^k, \quad (\text{IV-20})$$

où V est le niveau de commande.

IV.2.5. Programmation de phase spectrale

Les différentes fonctions et grandeurs impliquées dans la programmation de phase spectrale sont présentées sur la figure 35.

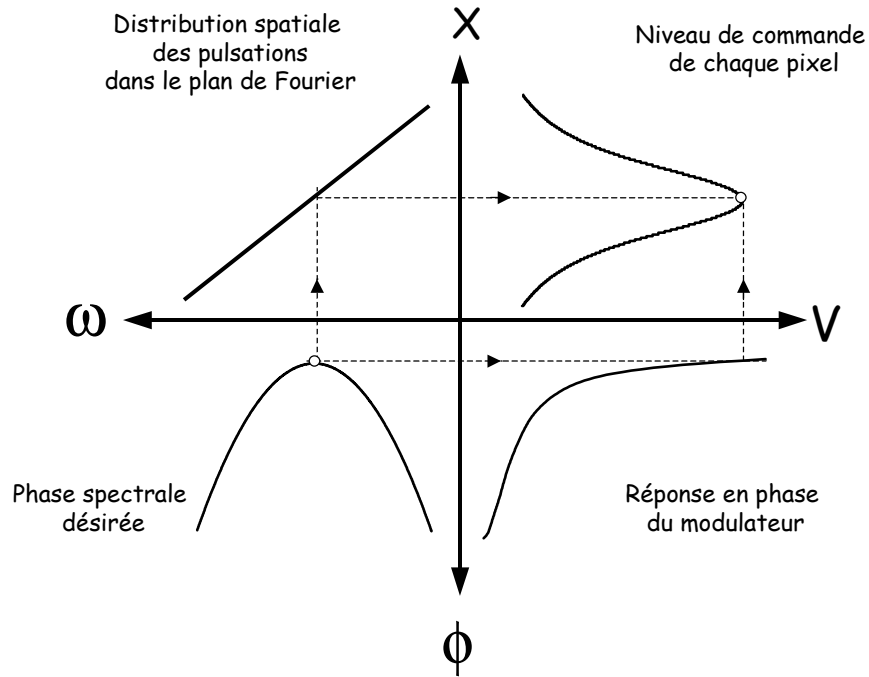


Figure 35 : Représentation schématique des différentes fonctions intervenant dans la programmation de la phase spectrale.

Pour produire la phase spectrale $\phi = \phi(\omega)$, la connaissance de la distribution spatiale dans le plan de Fourier au travers de γ (facteur d'échantillonnage des pulsations par pixel) et de la fonction réponse en phase du modulateur (éq. IV-20) sont utilisés. La valeur du niveau de commande V_i associé au pixel i est donné par

$$V_i = G[\varphi(\gamma(i - i_0) + \omega_0)], \quad (\text{IV-21})$$

où ω_0 est la pulsation centrale et i_0 le pixel associé à cette pulsation.

IV.2.6. Validation

Le dispositif de mise en forme a été testé en programmant des phases spectrales particulières et en mesurant celles-ci à l'aide du dispositif SPIDER. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 36.

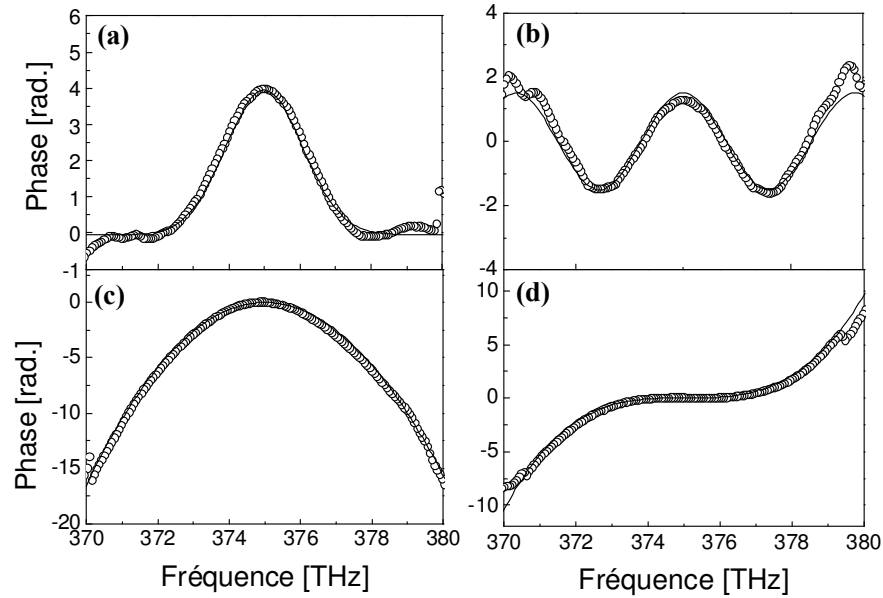


Figure 36 : Phases spectrales générées par le dispositif de mise en forme et mesurées par le dispositif SPIDER. Phase de profil (a) gaussien, (b) sinusoïdal, (c) quadratique, (d) cubique. Les cercles et les traits pleins représentent respectivement les mesures SPIDER et les phases programmées.

L'accord entre les phases imprimées et celles mesurées est très satisfaisant. Les légers désaccords observés aux extrémités proviennent d'un manque d'intensité sur les ailes du spectre.

Chapitre V - Production et caractérisation de trains d'impulsions ultra-brèves

La production de profils temporels particuliers par contrôle de la phase spectrale d'impulsions lasers ultra-brèves fait l'objet de ce chapitre. Après une introduction didactique, les motivations pour la création de trains et de doublets d'impulsions sont exposées. Les profils temporels réalisés avec le dispositif de mise en forme sont caractérisés avec la méthode SPIDER. Une analyse mathématique des profils temporels associés aux différents types de modulations est effectuée. Enfin, les intérêts quant à l'emploi de modulation de phase spectrale pour générer les séquences d'impulsions sont discutés dans la conclusion.

V.1. Introduction

En principe, presque toutes les formes temporelles peuvent être obtenues à partir de modulations spectrales en phase et en amplitude d'impulsions lasers ultra-brèves. Cependant un filtrage uniquement de la phase permet déjà l'obtention d'une grande variété de profils temporels. Ce point est illustré par l'analogie avec le jeu de Tangram schématisé sur la figure 37.

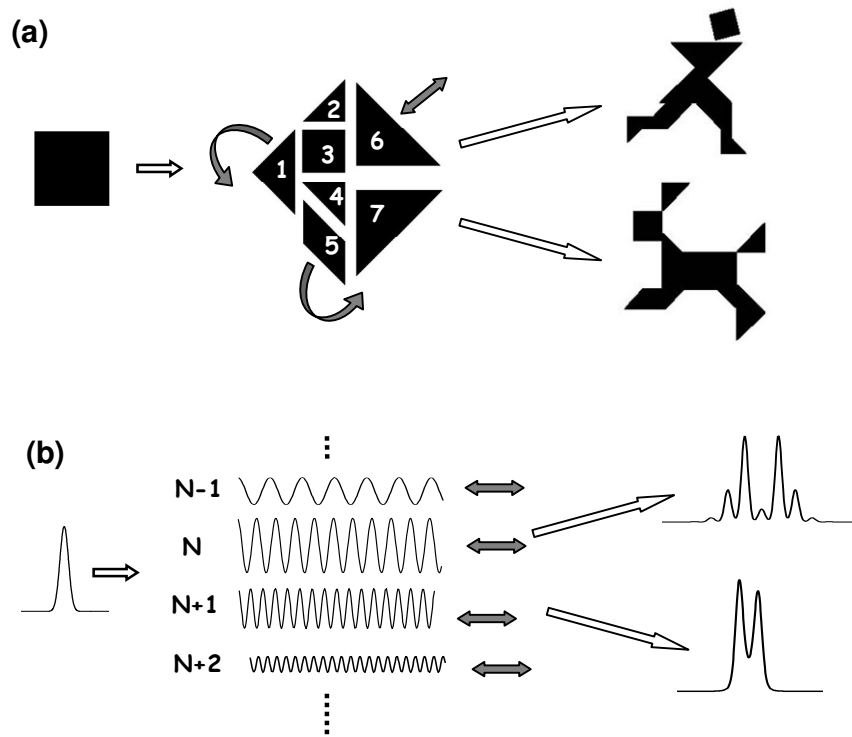


Figure 37 : Analogie entre (a) la réalisation de figures particulières (homme, chien,...) par réorganisation spatiale des pièces d'un jeu de Tangram et (b) la création de formes temporelles spécifiques (doublets et trains d'impulsions,...) par réorganisation temporelle des composantes spectrales d'une impulsion laser ultra-brève.

Le jeu de Tangram est un puzzle d'origine chinoise composé de 7 pièces. Constituant initialement un carré, un réarrangement spatial des différentes pièces permet

d'obtenir un grand nombre de figures particulières (homme courant, chien, etc...). Par analogie, une impulsion ultra-brève est constituée d'un ensemble de composantes spectrales. Un réarrangement temporel de ces composantes par contrôle de la phase spectrale, permet de réaliser différents profils temporels via le jeu des interférences entre les composantes. Dans le jeu de Tangram toutes les pièces doivent être utilisées sans se recouvrir, par conséquent l'aire de chaque figure réalisée est égale à celle du carré initial. Similairement, la modulation étant uniquement en phase, toutes les composantes spectrales initialement comprises dans l'impulsion se retrouvent dans le motif temporel réalisé : l'énergie est conservée.

V.2. Motivations

Dans de nombreux domaines de la physique, les séquences d'impulsions ultra-brèves jouent un rôle considérable. Par exemple, une modulation de phase spectrale périodique conduit à la génération de trains d'impulsions, largement impliqués dans le contrôle cohérent de système atomique [34, 35] et moléculaire [36-38]. L'obtention de radiation THz accordable en fréquence a été obtenue par rectification optique de trains d'impulsions [39]. Une modulation de phase sous forme de saut induit l'obtention d'un doublet d'impulsion, également exploité dans le contrôle cohérent [40] mais aussi dans la génération de solitons noirs dans les fibres optiques [41]. Si nous considérons les trains d'impulsions dans le contexte du contrôle cohérent, nous devons distinguer deux catégories de processus. Dans la première, seule l'enveloppe temporelle de l'impulsion a de l'importance, tandis que la phase temporelle du champ ne joue aucun rôle sur le processus à contrôler. C'est le cas par exemple des systèmes à contrôler au travers de processus Raman stimulé non résonnant, pour lesquels les amplitudes de couplages ne dépendent que de l'intensité temporelle du champ excitateur [38]. Les processus d'ionisation et de génération d'harmoniques dans des régimes multi-photoniques non résonnants ou de champs forts ne dépendent généralement pas de la phase temporelle. La seconde catégorie englobe les processus d'excitation qui ne dépendent pas uniquement de l'enveloppe temporelle de l'impulsion, mais également de la phase temporelle, c'est-à-dire que la réponse du système quantique est sensible aux variations

temporelles de la phase durant l'impulsion. En général, cela s'applique aux systèmes excités de manière résonnante à travers l'absorption de un ou plusieurs photons [34, 42].

Dans le travail présenté ici, des trains et des doublets d'impulsions d'amplitudes relatives et de séparations temporelles ajustables ont été générés par filtrage de la phase spectrale. Ceux-ci sont verrouillés en phase, pouvant ainsi être employés dans les deux catégories de contrôle présentées précédemment. Toutes les impulsions ont été caractérisées par la méthode SPIDER.

V.3. Génération de trains d'impulsions

V.3.1. Saut de phase spectrale centré

Dans l'ensemble des paragraphes suivants, le champ spectral complexe est décrit sous forme de phase spectrale $\varphi(\omega)$ et d'amplitude spectrale $|E(\omega)|$ (voir éq. (II-5)). L'amplitude spectrale, définie par notre système laser, est fixe et considérée comme gaussienne

$$|E(\omega)| = E_0 \exp\left[-(\omega - \omega_0)^2 / \sigma^2\right], \quad (\text{V-1})$$

avec ω_0 la pulsation centrale et σ la demi-largeur à $1/e$.

La première étude concerne une phase spectrale sous forme de saut

$$\varphi(\omega) = \alpha H(\omega - \omega_0), \quad (\text{V-2})$$

où H est la fonction de Heaviside et α est un facteur d'amplitude ajustable. La phase et l'amplitude spectrale sont représentées sur la figure 38.

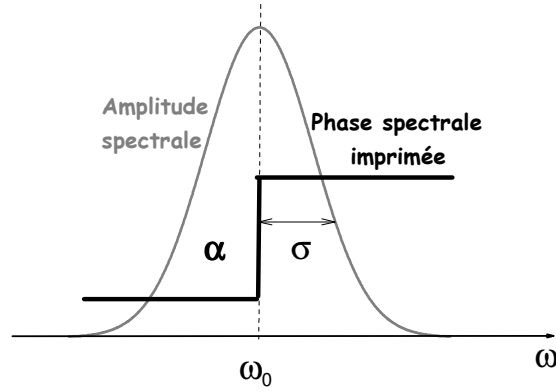


Figure 38 : Représentation des paramètres du saut de phase spectral imprimé.

Le champ spectral complexe est converti dans le domaine temporel par une transformée de Fourier inverse. Après intégration, nous obtenons l'expression du champ électrique temporel complexe

$$E(t) = \left(\frac{E_0 \sigma}{2\sqrt{\pi}} \right) \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \exp\left[-\left(\frac{\sigma t}{2}\right)^2\right] \left[1 + \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{erfi}\left(\frac{\sigma t}{2}\right) \right] \exp(-i\omega_0 t), \quad (\text{V-3})$$

$$= A(t) \exp(-i\omega_0 t)$$

avec la fonction antisymétrique erfi définie par

$$\operatorname{erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(y^2) dy, \quad (\text{V-4})$$

et $|A(t)|$ est l'amplitude temporelle de l'impulsion. Pour $\alpha=0$, l'équation (V-3) conduit au champ électrique d'une impulsion limitée par transformée de Fourier. Pour $\alpha \neq 0$, $A(t)$ peut être exprimé comme la somme de deux termes réels, une fonction gaussienne (figure 39(ii)) et une fonction antisymétrique pondérée par $\operatorname{tg}(\alpha/2)$ (figure 39(i)). Cette somme résulte en deux "bosses" de signes opposés (figure 39 (iii)). Par conséquent l'équation (V-3) décrit une double impulsion avec un saut de phase temporel de π centré entre les deux impulsions, à l'instant où la fonction $A(t)$ s'annule.

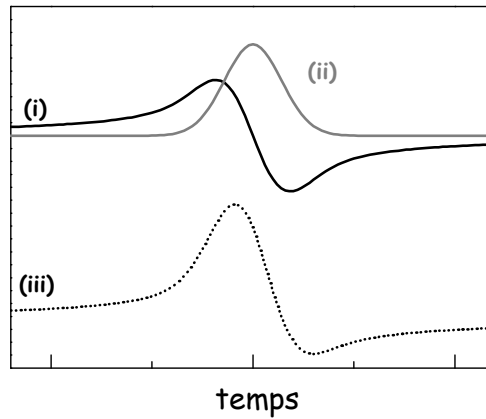


Figure 39 : (i) Fonction antisymétrique pondérée par $\text{tg}(\alpha/2)$ (ici $\alpha = -\pi/2$). (ii) Fonction gaussienne. (iii) Fonction $A(t)$ associée à l'impulsion modulée qui est la somme des deux fonctions précédentes.

Un exemple de caractérisation complète par la méthode SPIDER d'une impulsion double créée par le dispositif de mise en forme est présenté sur la figure 40 pour une amplitude $\alpha = -\pi/2$.

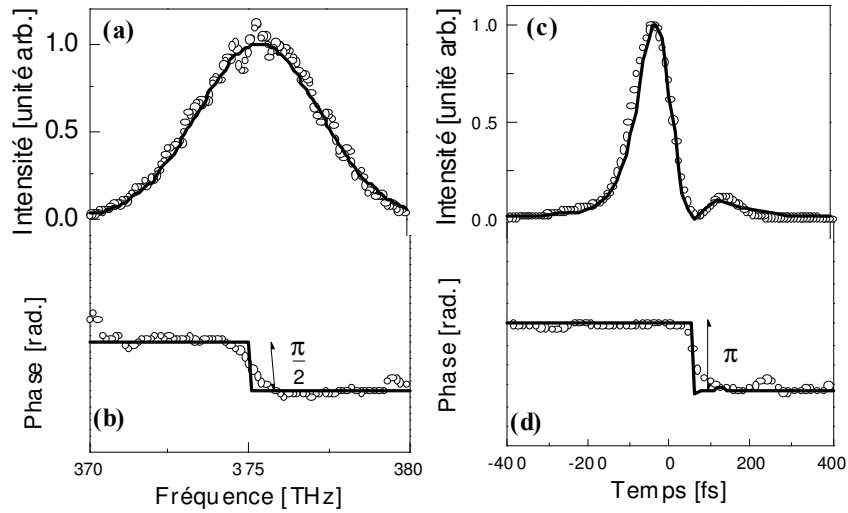


Figure 40 : Caractéristiques du champ électrique associé à une impulsion modulée par un saut de phase spectral d'amplitude $\alpha = -\pi/2$: (a) intensité spectrale, (b) phase spectrale, (c) intensité temporelle et (d) phase temporelle. Les mesures sont représentées par des cercles, les calculs par des lignes pleines.

Les caractéristiques du champ électrique sont présentées respectivement dans le domaine spectral (figures 40(a) et (b)) et temporel (figures 40(c) et (d)). Les lignes pleines sur les figures 40(a),(b),(c), et (d) représentent respectivement l'ajustement par une gaussienne du spectre mesuré, la phase spectrale programmée, l'intensité temporelle et la phase temporelle. Les deux dernières sont obtenues par transformée de Fourier des caractéristiques spectrales en traits pleins. Les cercles représentent les mesures obtenues par la méthode SPIDER.

En ajustant l'amplitude α du saut de phase spectral, c'est à dire le poids de la fonction antisymétrique de l'équation (V-3), différents rapports d'intensités crêtes entre les deux impulsions ont été réalisés. Pour $-\pi < \alpha < 0$ l'intensité crête de l'impulsion arrivant aux temps courts augmente vis à vis de celle arrivant aux temps long, tandis qu'elle décroît pour $0 < \alpha < \pi$. Des doublets d'impulsions générés par le dispositif de mise en forme, en imprimant à la phase spectrale des sauts de différentes amplitudes α sont présentés sur la figure 41(a). Un bon accord entre les mesures (cercles) et les calculs (traits pleins) est observé. La capacité à produire précisément des doublets d'impulsions, sur une large plage de rapport d'intensité est démontrée sur la figure 41(b).

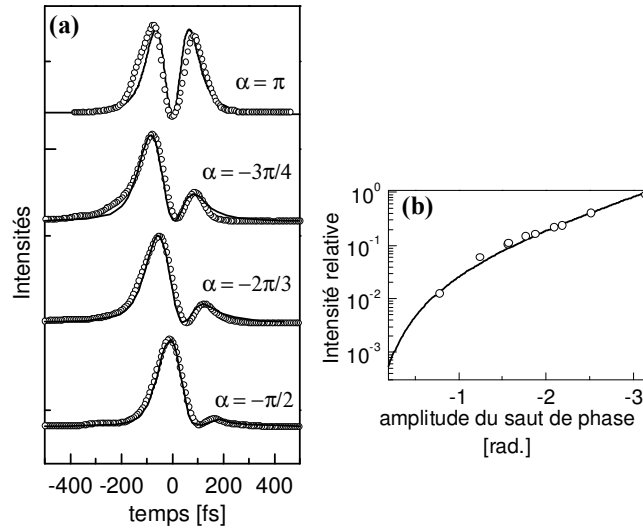


Figure 41 : Création de doublets d'impulsions avec rapport d'intensité ajustable par saut de phase. **(a)** Exemples de doublets d'impulsions générés par une modulation d'amplitude α et caractérisés par la méthode SPIDER. Mesures (cercles) et calculs (lignes). **(b)** Evolution du rapport d'intensité en fonction de l'amplitude du saut de phase α . Mesures (cercles) et calcul (ligne).

Un rapport d'intensité de 1% a notamment été mesuré pour $\alpha = -\pi/4$. Notons que le délai temporel entre les deux impulsions est essentiellement lié à σ , caractérisant la largeur du spectre. La variation de ce délai avec α est relativement faible. En unité σ^{-1} , il varie de 3.7, pour $\alpha = -\pi$, à 4.3, pour $\alpha = -\pi/4$. Par conséquent, l'utilisation d'un filtrage spectral sous forme de saut de phase ne permet pas un contrôle extensif du délai entre les impulsions.

V.3.2. Phase spectrale triangulaire

Un contrôle indépendant de la séparation temporelle des impulsions et du rapport des intensités crêtes peut être réalisé en imprimant une modulation de phase spectrale triangulaire définie par

$$\varphi(\omega) = -\text{sgn}[\omega - (\omega_0 + \delta\omega)] \Delta\tau [\omega - (\omega_0 + \delta\omega)] \quad (\text{V-5})$$

où $\Delta\tau > 0$ est la pente de la phase spectrale et $(\omega_0 + \delta\omega)$ est la « pulsation de rebroussement » de la pente de la phase spectrale (figure 42).

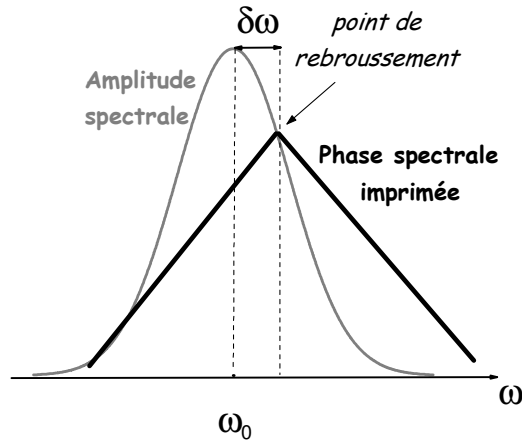


Figure 42 : Représentation des paramètres de la phase spectrale triangulaire imprimée.

Le champ électrique temporel complexe associé est donné par,

$$E(t) = \left(\frac{E_0 \sigma}{4\sqrt{\pi}} \right) \exp(-i\omega_0 t) \left\{ \exp \left[- \left(\frac{\sigma(t + \Delta\tau)}{2} \right)^2 \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left(i \frac{\sigma(t + \Delta\tau)}{2} + \frac{\delta\omega}{\sigma} \right) \right] + \exp \left[- \left(\frac{\sigma(t - \Delta\tau)}{2} \right)^2 \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left(i \frac{\sigma(t - \Delta\tau)}{2} - \frac{\delta\omega}{\sigma} \right) \right] \right\}, \quad (V-6)$$

où la fonction erf est défini par

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy. \quad (V-7)$$

Une compréhension de la structure du champ électrique temporel peut être acquise si l'on se concentre sur le cas particulier d'une phase spectrale triangulaire avec pulsation de rebroussement centrée en ω_0 (i. e. $\delta\omega=0$). Le champ électrique complexe total peut alors être décomposé en une somme de deux champs électriques complexes, $E(t)=E_1(t)+E_2(t)$, avec

$$E_{1,2}(t) = \left(\frac{E_0 \sigma}{4\sqrt{\pi}} \right) \exp(-i\omega_0 t) \exp \left[- \left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2} \right)^2 \right] \left[1 \mp i \operatorname{erfi} \left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2} \right) \right]. \quad (V-8)$$

Les amplitudes temporelles $A_{1,2}(t)$ et les phases temporelles $\varphi_{1,2}(t)$ (sans prendre en compte la phase associée à la porteuse ω_0) de $E_{1,2}(t)$ déduites de l'équation précédente sont respectivement

$$A_{1,2}(t) = \left(\frac{E_0 \sigma}{4\sqrt{\pi}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\operatorname{erfi} \left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2} \right) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (V-9)$$

$$\varphi_{1,2}(t) = \operatorname{tg}^{-1} \left[\mp \operatorname{erfi} \left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2} \right) \right]. \quad (V-10)$$

En analysant l'expression (V-9), on note que les deux amplitudes A_1 et A_2 ont exactement la même forme temporelle, une gaussienne légèrement déformée par la fonction erfi, et qu'elles sont respectivement centrées à $t=-\Delta\tau$ et $t=\Delta\tau$. Pour des valeurs de $\Delta\tau$ supérieures à la durée initiale de l'impulsion (i.e. $\Delta\tau \times \sigma \geq 1$) les deux enveloppes ne se recouvrent quasiment plus, par conséquent le délai temporel entre les deux impulsions est égal à $2 \Delta\tau$. Autour de $t=-\Delta\tau$, la phase temporelle φ_2 décroît avec le temps de $\pi/2$ à $-\pi/2$; symétriquement, la phase temporelle φ_1 augmente de $-\pi/2$ à $\pi/2$ autour de $t=\Delta\tau$ (éq. (V-10)). Ces variations de phase temporelle reflètent une variation

de la pulsation instantanée durant les impulsions. Plus précisément, le décalage instantané à la pulsation centrale ω_0 des impulsions 1 et 2 s'écrit :

$$\delta\omega_{1,2}(t) = \pm \frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \exp\left[\left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2}\right)^2\right]}{1 + \operatorname{erfi}\left(\frac{\sigma(t \pm \Delta\tau)}{2}\right)} . \quad (\text{V-11})$$

L'impulsion centrée en $-\Delta\tau$ est globalement décalée vers le bleu, tandis que celle centrée en $+\Delta\tau$ est globalement décalée vers le rouge (figure 43). Le décalage est maximal (minimal) au centre de l'impulsion, i.e $t=\Delta\tau$ ($t=-\Delta\tau$), et vaut $\sigma\pi^{-1/2}$ ($-\sigma\pi^{-1/2}$).

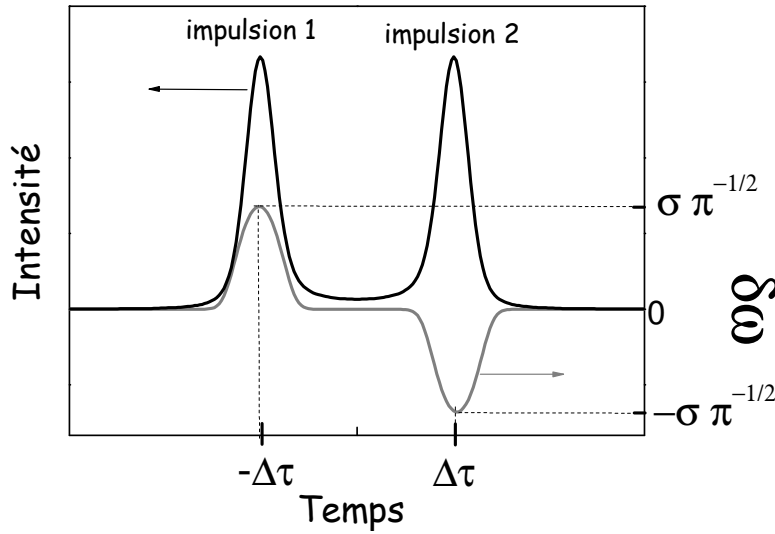


Figure 43 : Représentation du décalage instantané à la pulsation centrale ω_0 en fonction du temps (courbe grise). L'intensité temporelle est également figurée (courbe noire).

Une caractérisation complète de la double impulsion, créée par une phase triangulaire est montrée sur la figure 44. Une phase spectrale de pente $\Delta\tau=193\text{fs}$, et une pulsation de rebroussement centrée en ω_0 , i.e. $\delta\omega=0$, a été programmée. Les caractéristiques du champ électrique sont présentées dans le domaine spectral (figure 44(a) et (b)) et temporel (figure 44(c) et (d)). L'accord entre théorie et expérience est excellent.

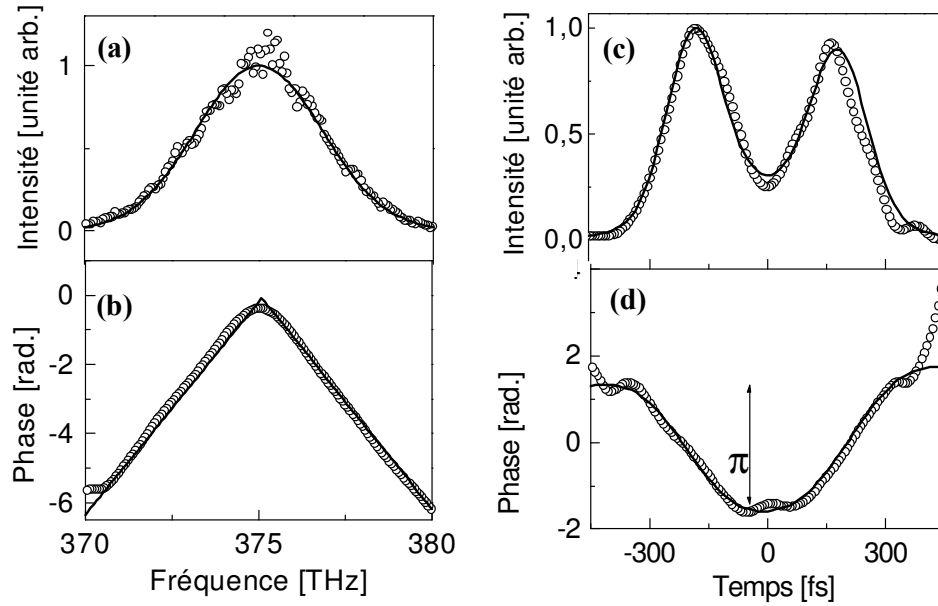


Figure 44 : Caractéristiques du champ électrique associé à une impulsion modulée par une phase spectrale triangulaire centrée ($\delta\omega=0$) de pente $\Delta\tau=193$ fs. **(a)** intensité spectrale, **(b)** phase spectrale, **(c)** intensité temporelle et **(d)** phase temporelle. Les mesures sont représentées par des cercles, les calculs par des lignes pleines.

Le délai temporel entre les deux impulsions peut être ajusté précisément en changeant la pente de la phase spectrale $\Delta\tau$. Sur les figures 45(a)(i-iii), trois mesures de phases spectrales triangulaires centrées, de pentes respectives 193 fs, 258 fs et 396 fs, sont présentées. Les intensités temporelles correspondantes sont présentées sur les figures 45(b)(i-iii). En accord avec l'équation (V-9), les délais temporels entre les impulsions sont égaux à $2\Delta\tau$.

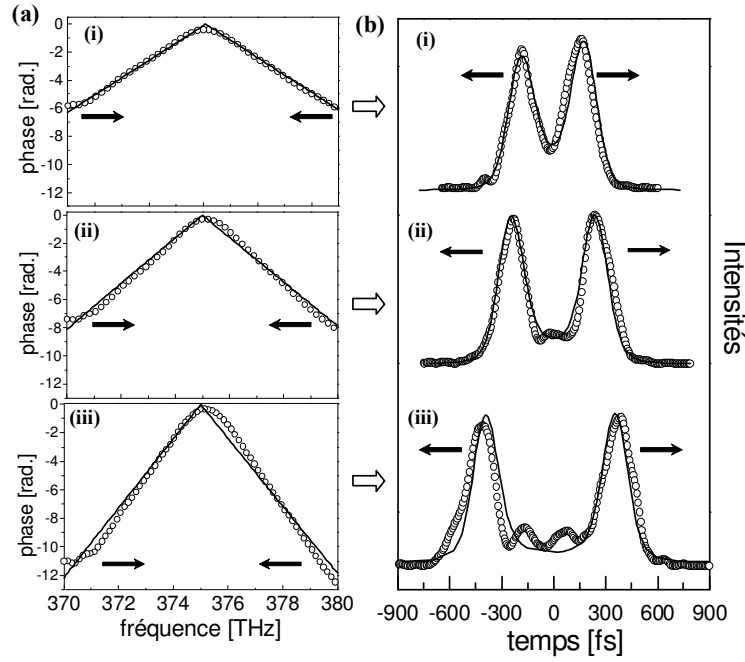


Figure 45 : Génération de doublets d'impulsions de délais ajustables par modulation de phase spectrale triangulaire. **(a)** Phases spectrales centrées ($\delta\omega=0$) de pentes (i) $\Delta\tau=193\text{fs}$ (ii) $\Delta\tau=258\text{fs}$ (iii) $\Delta\tau=396\text{fs}$ **(b)** Intensités temporelles (i), (ii) (iii) correspondant respectivement aux phases spectrales des figures 44(a) (i), (ii), (iii). Cercles (mesures) ; lignes (calculs).

Un contrôle du rapport d'intensités crêtes entre les deux impulsions est réalisé en translatant la phase spectrale triangulaire relativement au spectre (i.e. $\delta\omega \neq 0$). Pour $\delta\omega < 0$ l'intensité de l'impulsion localisée aux temps courts augmente vis-à-vis de l'intensité de celle localisée aux temps longs, tandis qu'elle décroît pour $\delta\omega > 0$. Des doublets d'impulsions avec différents rapports d'intensités correspondant à différentes valeurs de $\delta\omega$ sont présentés sur la figure 46.

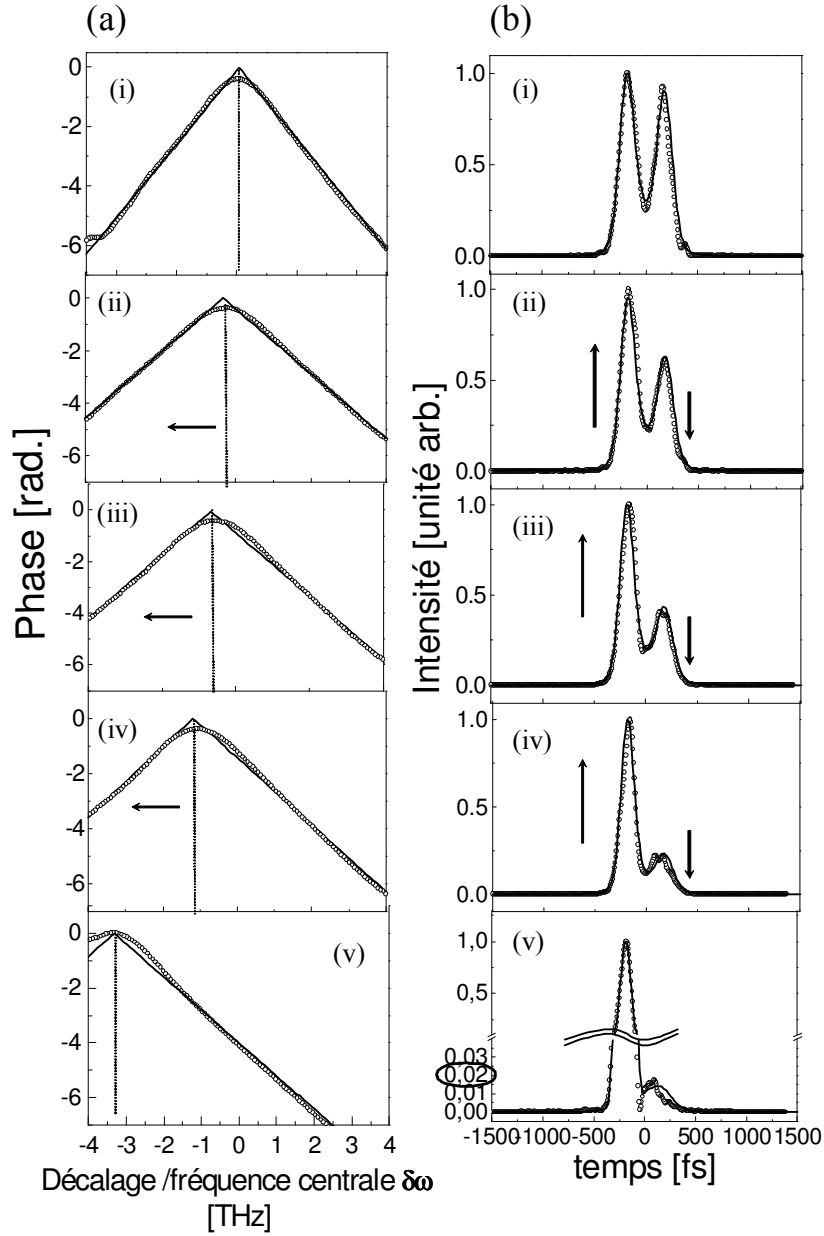


Figure 46 : Doublets d'impulsions d'intensités ajustables générés par modulation de phase spectrale triangulaire. **(a)** Phases spectrales de pentes $\Delta\tau=193\text{fs}$ avec (i) $\delta\omega=0$ THz, (ii) $\delta\omega=0.33$ THz, (iii) $\delta\omega=0.66$ THz, (iv) $\delta\omega=1.17$ THz, et (v) $\delta\omega=3.37$ THz **(b)** Intensités temporelles (i-v) correspondant respectivement aux phases spectrales des figures 45(a)(i-v). Cercles (mesures) ; lignes (calculs).

La capacité à produire une large gamme de rapport d'intensité, [0.01 à 1], est illustrée sur la figure 47.

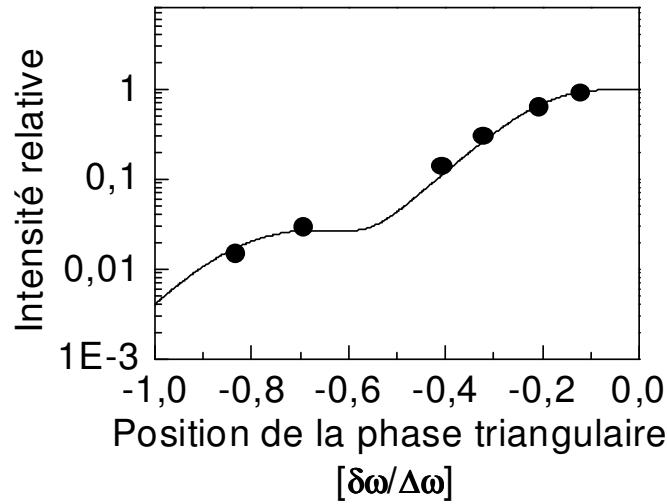


Figure 47 : Intensité relative des deux impulsions du doublet en fonction de la position de la pulsation de rebroussement de la phase spectrale. Cercles (mesures), ligne (calcul).

Le bon accord entre calculs et mesures valide l'aptitude du dispositif de mise en forme à produire des doublets d'impulsions de délais et d'intensités ajustables au travers de phases spectrales triangulaires.

V.3.3. Phase spectrale sinusoïdale

Considérons à présent une modulation de la phase spectrale de forme sinusoïdale

$$\varphi(\omega) = \beta \cos[\Delta\tau(\omega - \omega_0)], \quad (\text{V-12})$$

où β est l'amplitude de modulation et $\Delta\tau$ est la fréquence de modulation (voir figure 48).

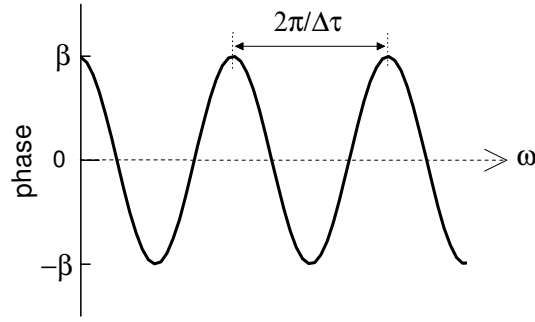


Figure 48 : Paramètres de la phase spectrale sinusoïdale.

Nous obtenons dans le domaine temporel un train d'impulsions avec une séparation temporelle $\Delta\tau$ entre maxima d'impulsions consécutives [ref]

$$E(t) = \left(\frac{E_0 \sigma}{2\sqrt{\pi}} \right) \exp(-i\omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(\beta) \exp\left[i\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right] \exp\left[-\frac{(t - n\Delta\tau)^2 \sigma^2}{4}\right], \quad (\text{V- } 13)$$

où J_n sont les fonctions de Bessel du premier ordre. L'intensité maximale de la $n^{\text{ième}}$ impulsion, i.e. centrée en $(t - n\Delta\tau)$, est proportionnelle à $J_n^2(\beta)$. Sa phase temporelle est constante et vaut $|n| \times (\pi/2)$. Un exemple de caractérisation complète d'impulsion mise en forme avec $\beta=2$ rad. et $\Delta\tau=211$ fs est donné sur la figure 49.

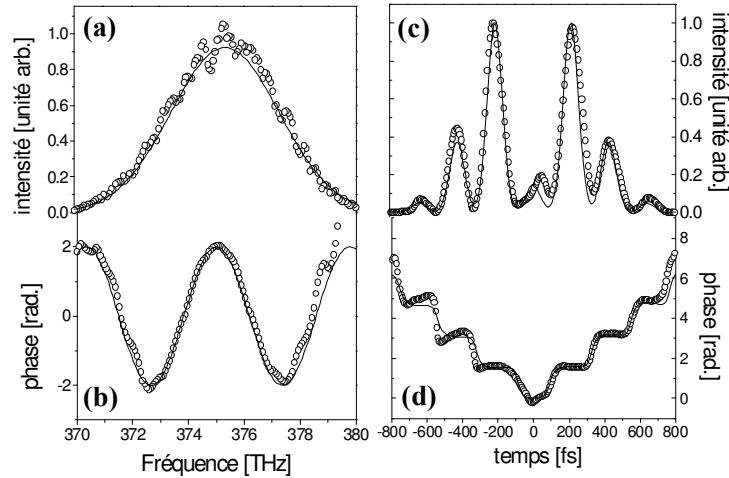


Figure 49 : Caractéristiques du champ électrique associé à une impulsion modulée par une phase spectrale sinusoïdale avec les paramètres $\beta=2$ rad. et $\Delta\tau=211$ fs. (a) intensité spectrale, (b) phase spectrale, (c) intensité temporelle et (d) phase temporelle. Les mesures sont représentées par des cercles, les calculs par des lignes pleines.

En accord avec l'équation (V- 13), la phase temporelle présente des sauts d'amplitude $\pi/2$ entre impulsions successives. L'évolution théorique des intensités de chaque impulsion du train est donnée sur la figure 50 en fonction de l'amplitude de modulation β .

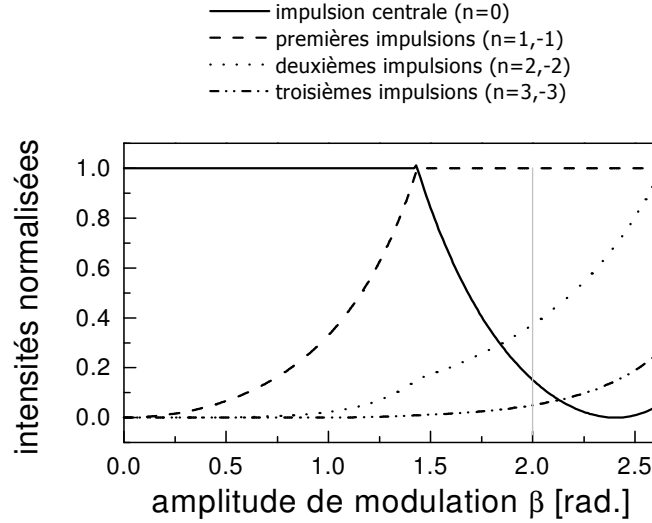


Figure 50 : Intensité de chaque impulsion du train normalisée par rapport à l'intensité la plus importante en fonction de l'amplitude de modulation β .

Pour $0 < \beta < \beta_1 = 1.43$ rad., l'impulsion la plus intense est l'impulsion centrale ($n=0$) ; pour $\beta_1 < \beta < \beta_2 = 2.63$ rad., ce sont les impulsions adjacentes à l'impulsion centrale ($n=1, -1$) qui sont les plus intenses, avec β_1 et β_2 définis respectivement par $J_0(\beta_1) = J_1(\beta_1)$ et $J_1(\beta_2) = J_2(\beta_2)$. Notons qu'avec une modulation sinusoïdale de la phase, il est impossible d'obtenir plus de trois impulsions d'égale intensité.

Des trains d'impulsions expérimentaux résultant de modulations sinusoïdales de différentes amplitudes β , avec une pulsation de modulation fixée à $\Delta\tau = 211$ fs, sont présentés sur la figure 51. Les profils en intensités représentés sur la figure 51 (a-e) correspondent respectivement à des amplitudes de modulation β de 2, 1.5, 1.2, 1, et 0.5 radians. Les traits pointillés verticaux soulignent le fait que la position des impulsions est indépendante de l'amplitude de modulation, et que les impulsions sont espacées régulièrement dans le temps. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec

les profils calculés. Les rapports des maxima de chaque impulsion du train de la figure 51(a) peuvent être déduit de l'intersection de la ligne verticale grise avec les différentes courbes de la figure 50.

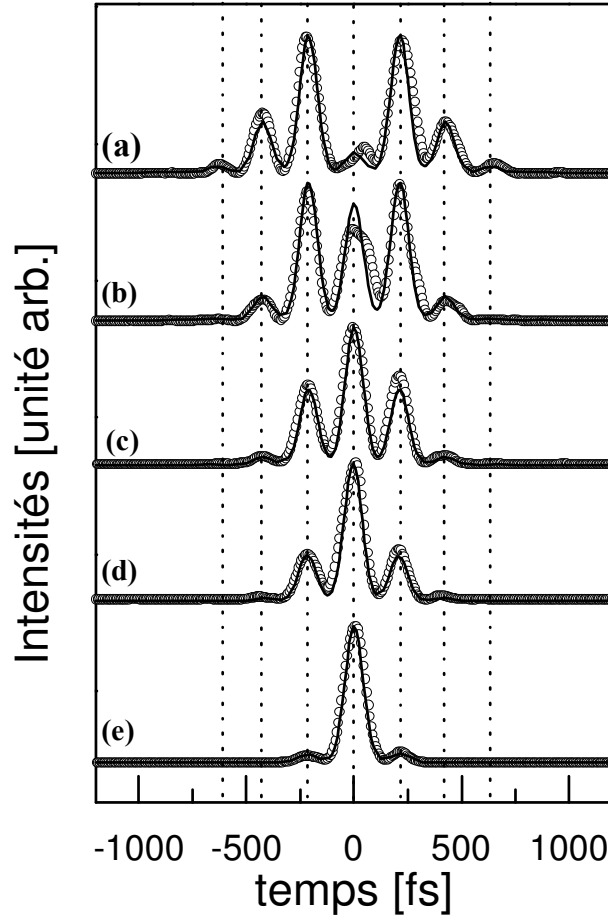


Figure 51 : Trains d'impulsions d'intensités relatives ajustées. Mesures (cercles), calculs (lignes pleines). Voir texte pour les détails.

Des exemples de trains d'impulsions mis en forme avec une même amplitude de modulation β de 0.5 radians et des fréquences de modulations $\Delta\tau$ de 405 fs, 310 fs, 211 fs sont présentés respectivement sur les figures 52(a-c). En accord avec l'équation (V-13&), les profils temporels présentent un rapport constant d'intensité entre les impulsions dans les trois trains.

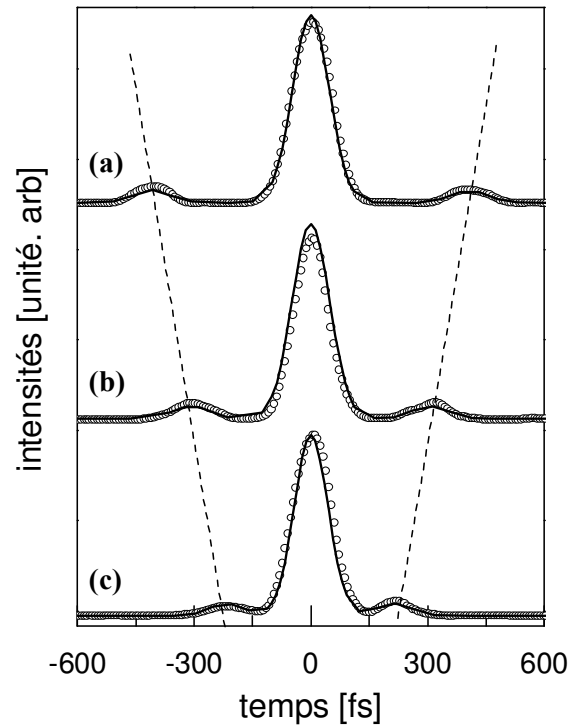


Figure 52 : Trains d'impulsions de délais temporels ajustés. Mesures (cercles), calculs (lignes pleines). Voir texte pour les détails.

V.4. Conclusion

La génération de trains et de doublets d'impulsions ultra-brèves verrouillés en phase a été réalisée expérimentalement par modulation de phase spectrale. Des doublets d'intensités relatives ajustables ont été générés à l'aide de modulations de type saut de phase. Des phases spectrales triangulaires permettent l'obtention de doublets de séparation temporelle et d'intensité relative contrôlable indépendamment. Des trains d'impulsions avec un taux de répétition variable ont été créés au travers de modulation de phase sinusoïdale. Un schéma de synthèse des modulations et de leurs effets est donné sur la figure 53. Toutes les impulsions ont été caractérisées avec la méthode SPIDER. Une analyse complète dans le domaine temporel a été développée pour tous les types de modulations explorés. L'intérêt d'utiliser une modulation en phase plutôt que des interféromètres [43] pour générer des trains d'impulsions est double. Le premier

est un intérêt pratique. Un modulateur de lumière spatial est un système optique simple, qui évite à l'utilisateur des réglages contraignants, comme ceux rencontrés lors de l'utilisation d'interféromètre à deux ou plusieurs faisceaux délivrant des impulsions d'intensités ajustables. Le second est le fait que l'on peut facilement produire des impulsions verrouillées en phase. Pour obtenir ce même résultat à l'aide d'un interféromètre, il faut que celui-ci soit stabilisé à bien mieux que la moitié d'une période optique. La phase spectrale triangulaire ne peut être produite qu'à l'aide d'un modulateur. Elle conduit à deux impulsions décalées spectralement l'une vis à vis de l'autre. Une telle séquence d'impulsions est appropriée pour la manipulation d'un système à trois niveaux par exemple. Plus généralement, elle offre l'opportunité de réaliser des expériences pompe-sonde à deux couleurs avec un seul faisceau laser.

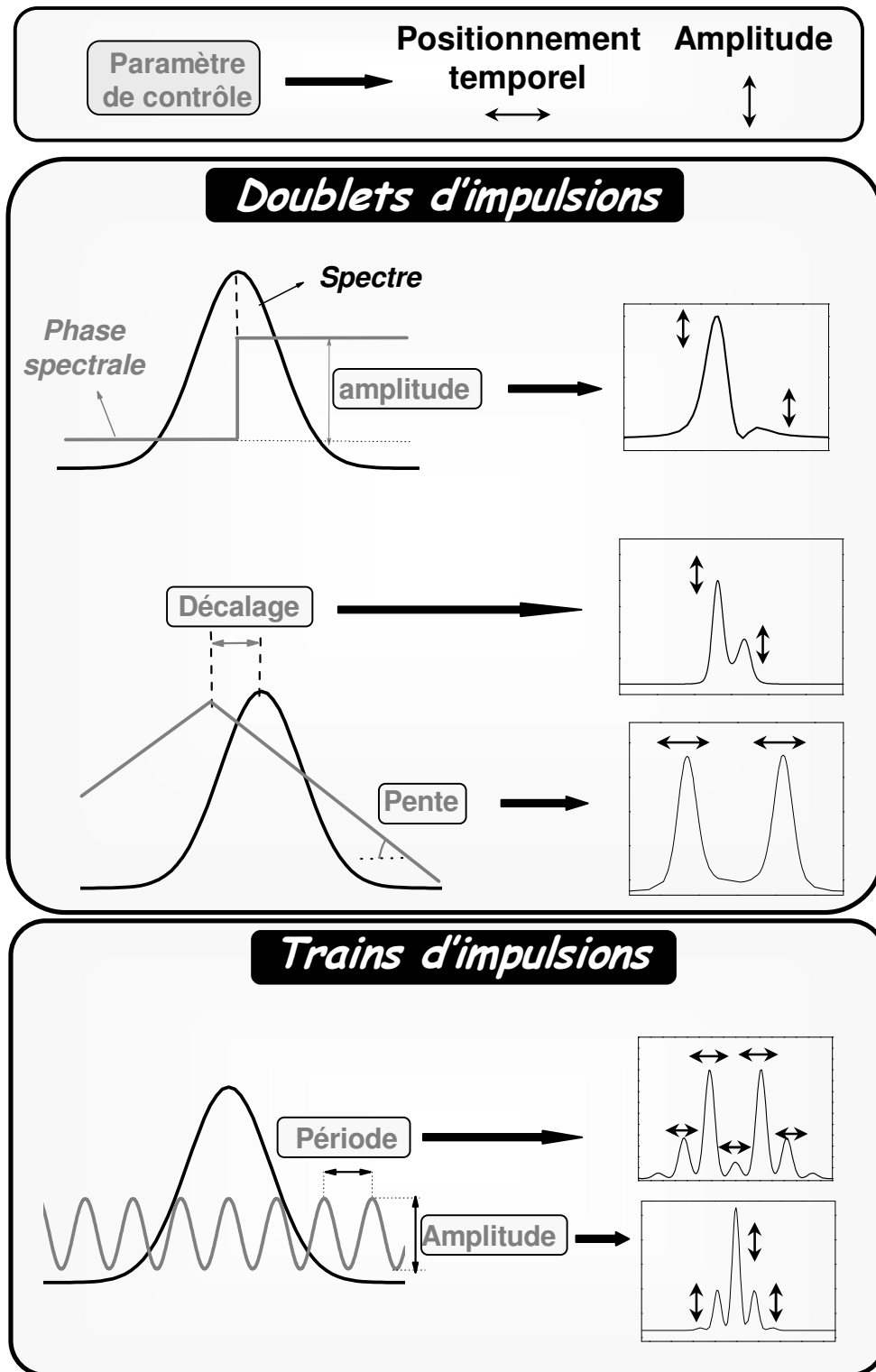


Figure 53 : Schéma de synthèse des modulations de phase spectrale étudiées.

Chapitre VI - Contrôle de paquet d'ondes rotationnels (limite de champ faible) et d'alignement moléculaire (régime de champ fort) par impulsions ultra-brèves mises en forme

Ce chapitre est consacré au contrôle de paquet d'ondes rotationnel de molécules linéaires par impulsions ultra-brèves mises en forme. Après une brève présentation sur le contrôle cohérent de système quantique, les potentialités offertes par les paquets d'ondes rotationnels et par l'alignement moléculaire pour un grand nombre d'applications sont exposées. Le contrôle de processus à deux photons en régime perturbatif, par modulation de la phase spectrale, impliqué dans la formation de paquet d'ondes rotationnel sous forme de transitions Raman stimulée, est ensuite présenté. Une stratégie de contrôle, visant à exciter sélectivement l'ensemble des modes Raman d'une parité donnée, est établie. La mise en œuvre expérimentale de cette stratégie est d'abord réalisée pour la molécule d'azote (N_2) en champ faible. La dynamique du paquet d'ondes est observée en mesurant l'anisotropie de l'échantillon moléculaire via une impulsion sonde décalée temporellement. Une analyse temporelle du processus de contrôle est également exposée. L'extension de la stratégie de contrôle est enfin appliquée à l'alignement moléculaire (champ fort).

VI.1. Introduction

VI.1.1. Contrôle cohérent

Jusqu'à récemment, la chimie était une science de *contrôle passif*. En ajustant des paramètres externes, tels que la température, la pression ou même en introduisant un catalyseur dans la réaction, le chimiste a tenté de maximiser le rendement des produits désirés. Durant les quinze dernières années, la recherche consacrée au contrôle de réactions chimiques par laser s'est développée de manière considérable, laissant entrevoir la possibilité d'un *contrôle actif* des réactions chimiques. L'idée de base de ce contrôle est d'utiliser les paramètres du champ laser afin de conduire le système considéré, après photo-excitation, vers un état final correspondant au produit de réaction désiré. Plusieurs schémas de contrôle reposant sur des effets d'interférence quantique ont été développés et éprouvés dans des systèmes relativement simples. Une des premières méthodes de contrôle proposée, nommée contrôle par la phase, est basée sur l'excitation cohérente de systèmes quantiques par un champ laser bi-chromatique nanoseconde [44, 45]. Les phases associées aux deux composantes spectrales du champ sont reliées entre elles. Chaque composante permet l'excitation du système d'un même état initial vers un même état final. La probabilité d'exciter le niveau final peut être contrôlée finement au travers de la phase relative entre les deux fréquences régissant les interférences quantiques. En dehors des probabilités de transitions, le taux d'auto-ionisation [46], la photo-ionisation et la photo-fragmentation [47, 48] ont également été manipulés par cette méthode. Avec la technologie des impulsions ultra-brèves, de nouvelles opportunités ont émergées dans le domaine du contrôle cohérent. Une approche proposée par Rabitz [49] consiste à produire des impulsions ultra-brèves de forme spécifique afin de contrôler le résultat de la photo-excitation d'un système. Les premiers travaux ont été réalisés à l'aide d'impulsions laser ultra-brèves dont la fréquence instantanée varie linéairement avec le temps [42, 50]. Puis, avec le développement de dispositifs de mise en forme, comme celui présenté dans le chapitre IV, les possibilités de contrôle imaginées par Rabitz se sont

considérablement étoffées. Lorsque le système étudié est relativement simple⁴, les caractéristiques de l'impulsion permettant de conduire le système dans l'état final désiré peuvent être prédites de manière analytique (contrôle en boucle ouverte, voir figure 54(a)) [34, 40, 51, 52]. Si le système possède une complexité ne permettant pas de prédictions théoriques, la connexion d'un dispositif de mise en forme à un algorithme à boucle de rétroaction permet de contrôler efficacement le processus à optimiser [53]. L'analyse de l'impulsion *optimale* obtenue peut alors fournir des indications sur les processus mis en jeu dans l'expérience. Ce type de schéma de contrôle, nommé contrôle en boucle fermée (ou contrôle adaptatif)(figure 54(b)), a notamment été utilisé pour optimiser le transfert de population dans un système moléculaire [54], exciter préférentiellement une molécule dans un mélange [55], rompre une liaison moléculaire de manière sélective [56] ou optimiser la génération de hautes harmoniques dans un gaz [57].

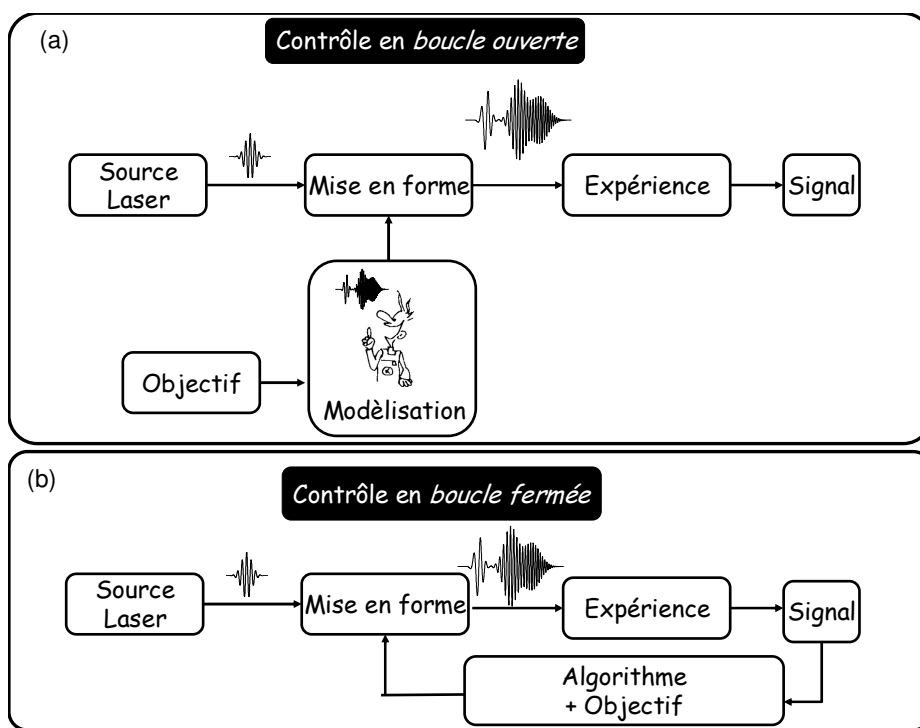


Figure 54 : Représentation schématique des deux types d'approches du contrôle cohérent par impulsions laser ultra-brèves mises en forme.

⁴ En général, lorsque les expériences sont menées en régime de champ faible (régime perturbatif) sur des systèmes peu complexes (atomes, molécules diatomiques, etc...).

VI.1.2. Paquet d'ondes rotationnel et alignement moléculaire

Une caractéristique fondamentale associée aux impulsions ultra-brèves est leur large spectre permettant la préparation de *superposition d'états* atomiques ou moléculaires, dite *paquet d'ondes*. La dynamique de ce paquet d'ondes, une fois formée, peut être ensuite explorée à l'aide d'une seconde impulsion ultra-brève décalée temporellement qui vient coupler la superposition d'états excités de l'atome (ou de la molécule) vers un état final. La mesure du signal qui en résulte en fonction du délai entre les deux impulsions laser, celle initiant la dynamique du système dite *pompe* et celle venant interroger cette dynamique dite *sonde*, permet de « suivre » l'évolution temporelle du système moléculaire, et plus précisément celle du paquet d'ondes. Les expériences, basées sur cette technique dite « *pompe-sonde* » [1], permettent ainsi d'obtenir des informations résolues en temps sur le système moléculaire. Par exemple, l'évolution temporelle de paquet d'ondes rotationnels donne accès à des informations sur la structure de la molécule et permet un *diagnostic* de l'échantillon moléculaire [58, 59]. La production de paquets d'ondes rotationnels avec un champ laser intense conduit à un *alignement macroscopique* des molécules le long de l'axe de polarisation du champ laser [4, 60, 61]. La dépendance en orientation de processus en champs laser intenses tel que l'ionisation [5] ou la génération de hautes harmoniques [62, 63], ont pu ainsi être étudiés expérimentalement avec des molécules alignées. Les « mouvements » cohérents de rotations et de vibrations de molécules, produit de façon impulsionnelle [6, 64-66] ou adiabatique [67, 68], induisent une variation de l'indice de réfraction permettant une modulation de phase temporelle. De tel *modulateurs moléculaires* ont été utilisés pour la production d'impulsions optiques ultra-brèves [6, 64-70]. La pertinence de cette technique pour optimiser l'accord de phase dans la génération de seconde et troisième harmonique a également été considérée [71]. Notons que les techniques de mise en forme [72-78] aussi bien que d'autres approches [79-81] ont déjà été appliquées pour exercer un contrôle sur la dynamique quantique de molécules dans leur état de base. Par conséquent, le contrôle de la dynamique rotationnelle, aussi bien en régime de champ faible qu'en régime de champ fort, devrait trouver bon nombre d'applications.

VI.2. Contrôle de processus non-linéaire du second ordre en régime perturbatif

VI.2.1. Champ spectral de second ordre

Considérons le champ spectral complexe de deuxième ordre, transformée de Fourier du champ électrique temporel au carré

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_{\text{pompe}}^2(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{VI- 1})$$

En régime perturbatif, l'amplitude d'excitation d'une transition non résonnante à deux photons à la pulsation ω est proportionnelle à ce champ. Celui-ci est constitué de deux pics, l'un centré vers les fréquences nulles régissant les excitations Raman non résonnantes ainsi que le redressement optique, l'autre centré au double de la pulsation porteuse du champ électrique temporel responsable par exemple de l'absorption à deux photons et de la génération de seconde harmonique (figure 55).

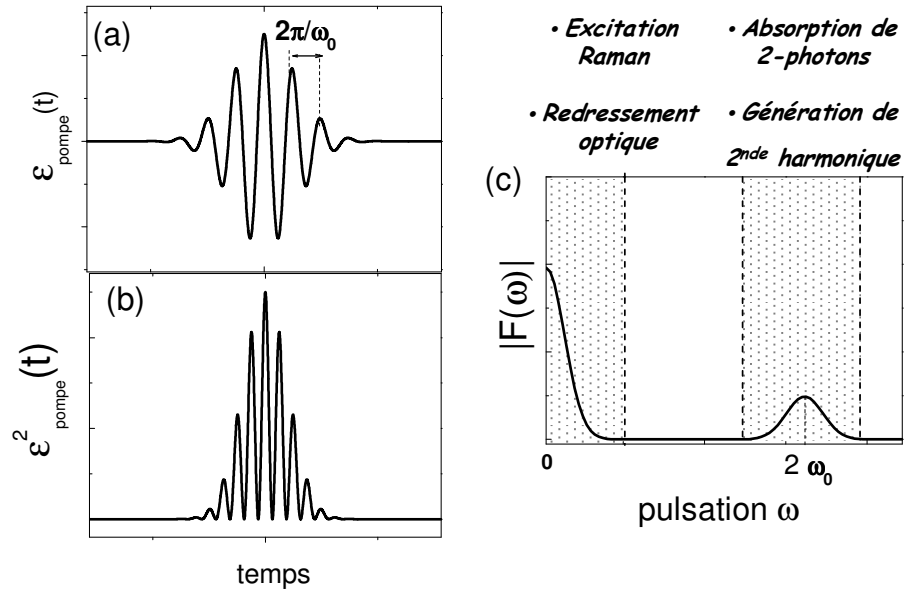


Figure 55 : (a) Champ électrique temporel limité par transformée de Fourier d'enveloppe gaussienne et de pulsation porteuse ω_0 . (b) Carré du champ électrique temporel. (c) Norme de l'amplitude spectrale complexe du champ de deuxième ordre associé au champ temporel de la figure (a).

Examinons tout d'abord l'effet sur le champ spectral de second ordre d'une phase temporelle imprimée sur le champ pompe. Une comparaison des champs spectraux de second ordre associés à deux champs temporels pompes de même enveloppe mais de phases temporelles différentes est donnée sur la figure 56.

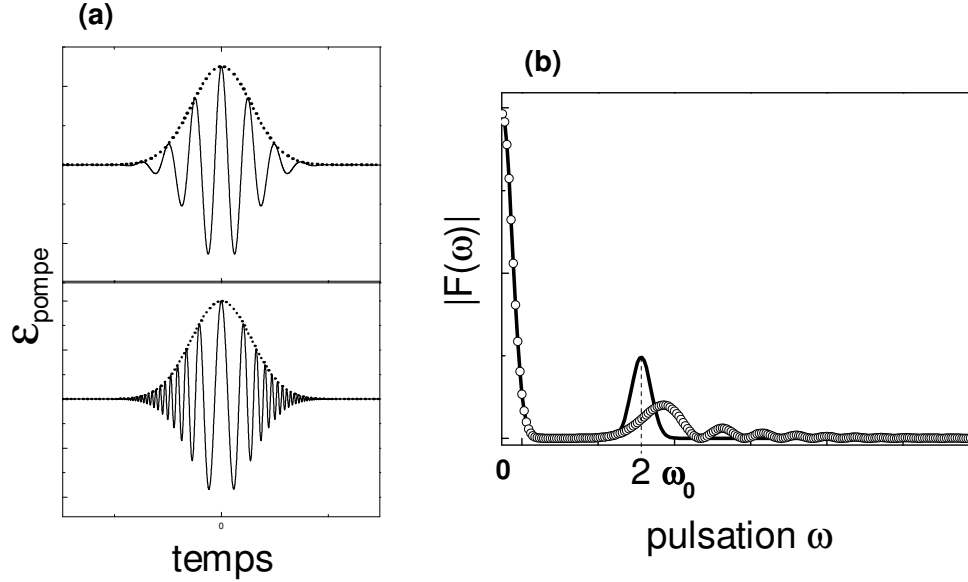


Figure 56 : (a) Champ électrique temporel limité par transformée de Fourier (LTF) (figure du haut) et possédant une phase temporelle cubique (figure du bas). Les enveloppes des deux champs sont identiques. (b) Normes des amplitudes spectrales complexes des champ de deuxième ordre associés aux champs temporels de la figure (a). La ligne pleine et les cercles correspondent respectivement aux calculs effectués pour l'impulsion LTF et pour l'impulsion dont la phase temporelle est modulée.

On constate que l'ajout d'une phase temporelle cubique n'a d'influence que sur les composantes spectrales du champ de second ordre proche de $2\omega_0$, les basses pulsations du champ restant quant à elles inchangées. Ceci peut s'expliquer de manière très simple. Considérons un champ électrique quelconque

$$\varepsilon(t) = A(t)\cos(\omega_0 t + \varphi(t)) \quad (\text{VI- } 2)$$

où $A(t)$ et $\varphi(t)$ sont respectivement l'enveloppe temporelle et la phase temporelle du champ. Le carré du champ temporel peut s'écrire sous la forme d'une somme

$$\varepsilon^2(t) = \frac{1}{2} [A^2(t) + A^2(t) \cos(2(\omega_0 t + \varphi(t)))]. \quad (\text{VI- } 3)$$

Le premier terme de la somme, proportionnel à l'intensité temporelle du champ, ne dépend pas de la phase temporelle, tandis que le second terme, correspondant aux composantes de second harmonique, voit sa porteuse modulée.

Pour une *transition Raman* seule l'intensité temporelle, influe sur l'efficacité de l'excitation [40].

Afin de comprendre l'effet d'une modulation spectrale du champ électrique pompe sur le champ de deuxième ordre $F(\omega)$, raisonnons dans le domaine fréquentiel. Pour cela, réécrivons l'équation (VI- 1) en utilisant le fait que la transformée d'un produit de fonctions dans le domaine temporel est une convolution dans le domaine des fréquence,

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{pompe}}(\Omega) E_{\text{pompe}}(\omega - \Omega) d\Omega \quad (\text{VI- 4})$$

où $E_{\text{pompe}}(\omega)$ est la transformée de Fourier de $\epsilon_{\text{pompe}}(t)$. Considérons d'abord le cas particulier de l'absorption à deux photons et de la génération de second harmonique.

VI.2.2. Absorption à deux photons– Génération de second harmonique

En effectuant un changement de variable, l'intégrale de l'équation (VI- 4) se réécrit pour les pulsations hautes ($\omega_T \approx 2\omega_0$)

$$F(\omega_T) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{pompe}}(\omega_T/2 + \Omega) E_{\text{pompe}}(\omega_T/2 - \Omega) d\Omega, \quad (\text{VI- 5})$$

où ω_T est la pulsation de transition. Cette équation reflète le fait que toutes les paires de photons de pulsations (ω_1, ω_2), avec $\omega_1 + \omega_2 = \omega_T$, contenues dans le spectre du champ pompe participent au processus d'absorption à deux photons avec $\omega_T = \omega_{\text{TPA}}$ (ou de génération de la seconde harmonique avec $\omega_T = \omega_{\text{SHG}}$) (figure 57).

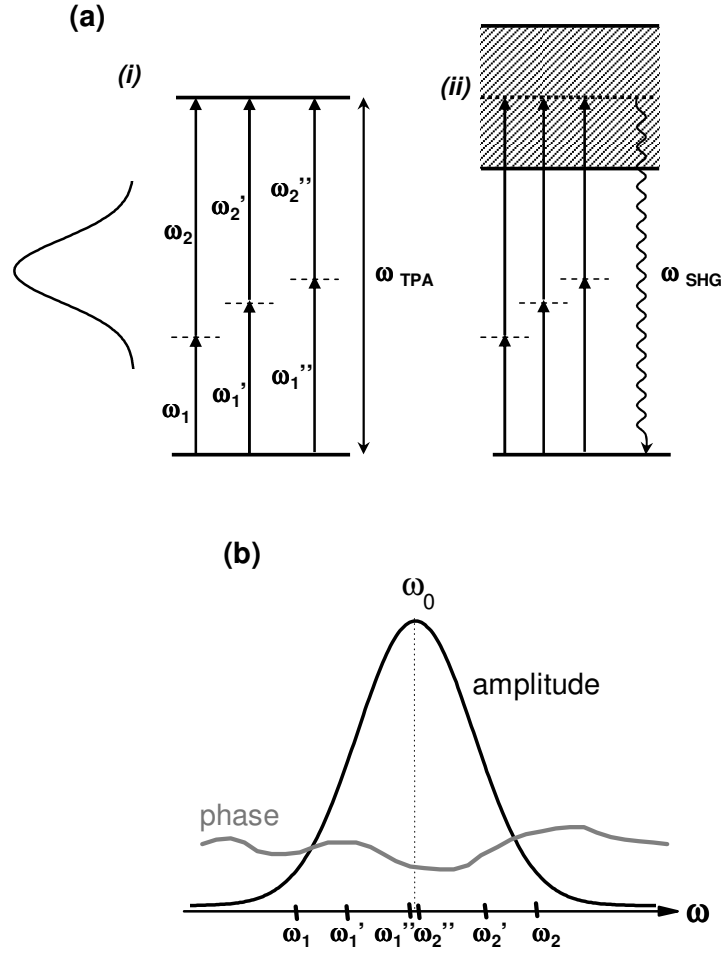


Figure 57 : (a) (i) Représentation schématique de l'absorption à deux photons par une impulsion laser à spectre large. Trois couples de photons (ω_1 , ω_2) impliqués dans le processus d'excitation sont indiqués. (ii) Représentation schématique de la génération de second harmonique. (b) Amplitude et phase spectrale du champ pompe. Les pulsations des trois couples de la figure (a) sont données.

Concentrons nous sur le cas de la génération de second harmonique. En exprimant le champ spectral pompe en terme de phase et d'amplitude (éq. II-5), le spectre de second harmonique s'écrit :

$$S(\omega_{SHG}) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{pompe}(\omega_{SHG}/2 + \Omega) E_{pompe}(\omega_{SHG}/2 - \Omega) \exp\{i[\varphi(\omega_{SHG}/2 + \Omega) + \varphi(\omega_{SHG}/2 - \Omega)]\} d\Omega \right|^2 \quad (VI-6)$$

Il apparaît ici clairement qu'en jouant sur la phase spectrale de l'impulsion pompe, le spectre de second harmonique peut être modulé grâce aux *interférences quantiques* entre les *différentes voies d'excitation* (les différents couples de photons). Notons qu'une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier (i.e. $\varphi(\omega)=\text{cste}$) maximise l'intensité de toutes les composantes ω_{SHG} du spectre de second harmonique. Cependant il est possible de conserver la même intensité pour une composante spectrale donnée avec une impulsion mise en forme (i.e. $\varphi(\omega)\neq\text{cste}$). En choisissant la composante $\omega_{\text{SHG}}=2\omega_0$, où ω_0 est la pulsation centrale du champ exciteur, la condition pour obtenir la même intensité est déduite de l'équation (VI- 6) :

$$\varphi(\omega_0 + \Omega) = -\varphi(\omega_0 - \Omega), \quad \forall \Omega. \quad (\text{VI- 7})$$

De manière générale, il suffit pour maximiser l'intensité de la composante spectrale ω_{SHG} que la phase soit antisymétrique autour de $\omega_{\text{SHG}}/2$.

L'étude de spectre de second harmonique d'impulsions ultra-brèves mise en forme a été réalisée expérimentalement. Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure 58.

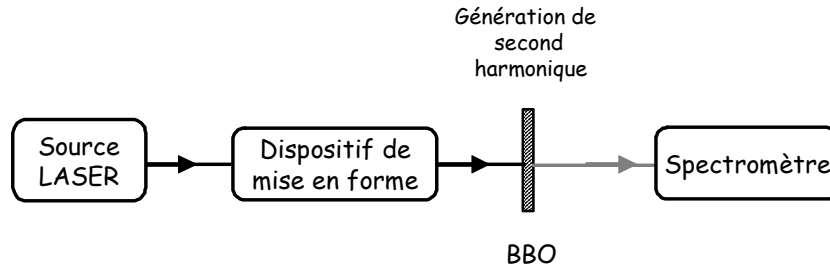


Figure 58 : Dispositif expérimental pour l'étude du spectre de second harmonique d'impulsions ultra-brèves mises en forme.

La première phase spectrale imprimée est un saut de phase spectrale d'amplitude π , centré en $\omega_0 \approx 2.36 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ (figure 59(a)). Cette phase spectrale étant antisymétrique par rapport à ω_0 , l'intensité de la composante $\omega_{\text{SHG}}=2\omega_0=4.72 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ est la même que celle obtenue lors de l'excitation par une impulsion LTF (figure 59(b)). L'intensité des composantes $\omega_{\text{SHG}} \neq 2\omega_0$ est réduite puisque les différents couples de photons interfèrent de manière partiellement destructive.

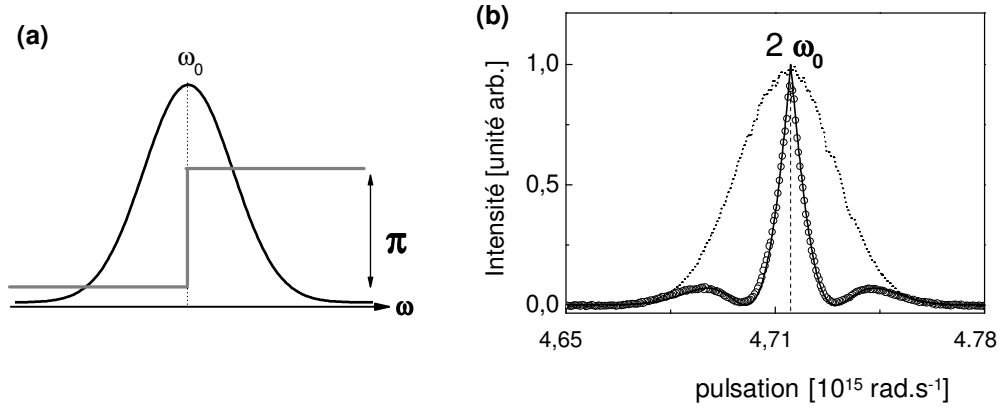


Figure 59 : Conservation de l'intensité de la pulsation $2\omega_0$ dans le spectre de second harmonique d'une impulsion modulée par un saut de phase centré en ω_0 . **(a)** Paramètres du champ électrique spectral modulé. Intensité spectrale (ligne noire), phase spectrale (ligne grise). **(b)** Spectre de second harmonique résultant du doublage de fréquence du champ spectral modulé. Mesures (cercles), calculs à partir de l'équation (VI-6) (trait plein). La mesure du spectre de second harmonique non modulé est représentée en traits pointillés.

Notons qu'un saut de phase centré en ω_0 d'amplitude différente de π , reste antisymétrique par rapport à ω_0 et par conséquent maximise également la composante $\omega_{\text{SHG}}=2\omega_0$.

La seconde phase spectrale imprimée est un saut de phase spectrale d'amplitude π centré en $(\omega_0 - \delta\omega)$ avec $\delta\omega/\Delta\omega=0.31$ [40] et $\Delta\omega$ est la largeur totale à mi-hauteur du maximum de l'intensité spectrale (figure 60(a)). Cette modulation entraîne la suppression de la composante $\omega_{\text{SHG}}=2\omega_0$ du spectre de second harmonique (figure 60(b)). Cet effet est dû aux interférences destructives entre les différentes voies d'excitation (i.e. les différents couples de photons).

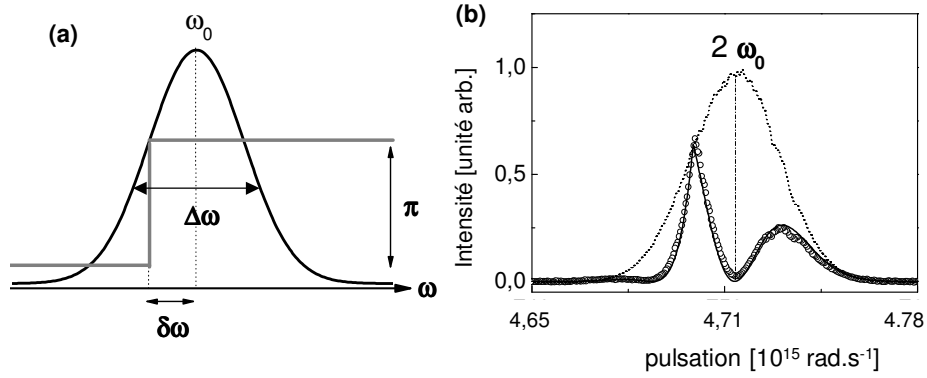


Figure 60 : Suppression de la pulsation $2\omega_0$ dans le spectre de second harmonique. (a) Paramètres du champ électrique spectral modulé. (b) Spectre de second harmonique résultant du doublage de fréquence du champ spectral modulé. Mesures (cercles), calculs (trait plein). La mesure du spectre de second harmonique non modulé est représentée par un trait pointillé.

Les résultats présentés ici illustrent la possibilité de contrôler une composante spectrale particulière du champ de second ordre par modulation de la phase spectrale du champ pompe.

Notons que ce processus d'interférence entre les différentes voies d'excitation a été utilisé pour contrôler le spectre de second harmonique [51, 82, 83], ainsi que l'absorption à deux photons dans des systèmes atomiques [34, 40, 51] et moléculaires [84, 85].

VI.2.3. Excitation Raman stimulée non résonnante

Considérons à présent le cas d'une excitation Raman stimulée non résonnante par une impulsion à spectre large. Le champ pompe $\epsilon_{\text{pompe}}(t)$ étant réel, sa transformée de Fourier présente la propriété suivante : $E_{\text{pompe}}(\omega) = E_{\text{pompe}}^*(-\omega)$. En réécrivant l'intégrale de l'équation (VI- 5) pour les pulsations basses ($\omega_T \ll \omega_0$), il vient alors

$$F(\omega_T) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{pompe}}(\Omega) E_{\text{pompe}}^*(\Omega - \omega_T) d\Omega \quad (\text{VI- 8})$$

Cette équation reflète le fait que toutes les paires de photons de pulsations (ω_1, ω_2), avec $\omega_1 - \omega_2 = \omega_T$, contenues dans le spectre du champ pompe participent au processus

d'excitation Raman à la pulsation ω_T (figure 61). En écrivant le champ spectral pompe en terme d'amplitude et de phase, on obtient

$$F(\omega_T) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{pompe}}(\Omega)| |E_{\text{pompe}}(\Omega - \omega_T)| \exp[i\Delta\phi(\Omega)] d\Omega. \quad (\text{VI- 9})$$

faisant ainsi apparaître la différence de phase entre les composantes spectrales impliquées dans le processus d'excitation

$$\Delta\phi(\Omega) = \phi(\Omega) - \phi(\Omega - \omega_T) \quad (\text{VI-10})$$

Les expressions (VI-9) et (VI-10) révèlent de manière explicite la possibilité de contrôler l'excitation d'un mode Raman ω_T par modulation de la phase spectrale $\phi(\omega)$. Ce principe a été mis en œuvre récemment en contrôlant l'excitation de niveaux vibrationnels impliqués dans le CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) [78, 86-89].

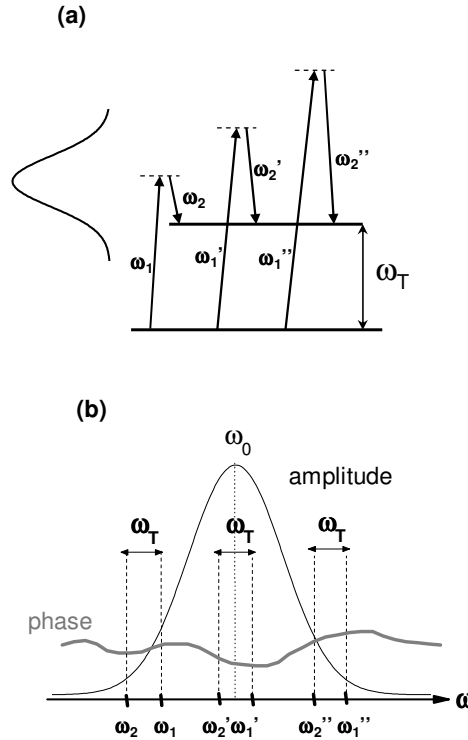


Figure 61 : (a) Représentation schématisée de l'excitation d'un mode Raman ω_T par une impulsion laser à spectre large. Trois couples de photons (ω_1 , ω_2) participant à l'excitation du mode Raman ω_T sont indiqués. (b) Amplitude et phase spectrale du champ pompe. Les pulsations des trois couples de photons sont localisées dans le spectre.

Considérons tout d'abord l'excitation d'un mode Raman par une impulsion d'amplitude spectrale symétrique limitée par transformée de Fourier (LTF). Pour cette impulsion, la différence de phase spectrale de l'expression (VI-10) est constante. De ce fait, les différents couples de composantes spectrales participant à l'excitation d'un mode Raman donné interfèrent constructivement, produisant ainsi une excitation maximale que l'on notera F_{LTF} .

Examinons maintenant l'effet d'une modulation de phase périodique constituée de saut d'amplitude Θ (figure 62).

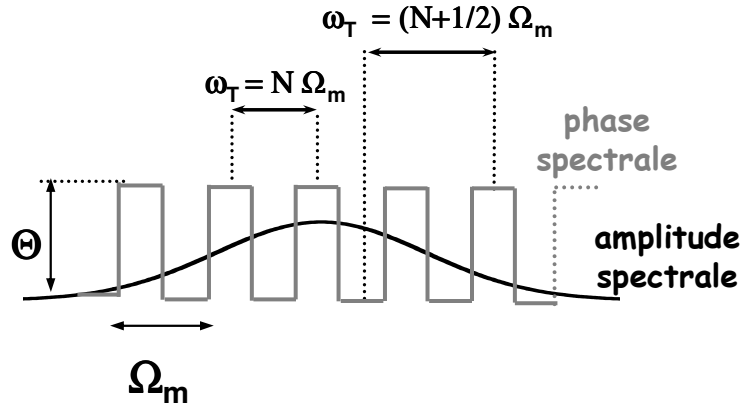


Figure 62 : Modulation périodique de la phase spectrale. Θ et Ω_m sont respectivement l'amplitude et la période de modulation.

On distingue sur cette figure deux cas particuliers. Dans le premier cas, les pulsations ω_T sont des multiples entiers de la période de modulation Ω_m

$$\omega_T = N \Omega_m. \quad (\text{VI- 11})$$

Pour ces pulsations, la différence de phase spectrale $\Delta\phi(\Omega)$ est nulle quel que soit Ω . L'excitation Raman résultante est donc équivalente à celle obtenue pour une impulsion LTF

$$F(\omega_T) = F_{LTF}(\omega_T). \quad (\text{VI- 12})$$

Pour le second cas, on considère les pulsations Raman vérifiant la relation

$$\omega_T = (N+1/2) \Omega_m. \quad (\text{VI- 13})$$

Afin d'analyser simplement l'effet de cette phase spectrale périodique sur le terme d'amplitude d'excitation du mode Raman ω_T , écrivons celui-ci sous forme d'une somme

$$F(\omega_T) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F_k(\omega_T), \quad (\text{VI- 14})$$

avec

$$F_k(\omega_T) = \int_{k \frac{\Omega_m}{2}}^{(k+1) \frac{\Omega_m}{2}} |E_{\text{pompe}}(\Omega)| |E_{\text{pompe}}(\Omega - \omega_T)| \exp[i\Delta\phi(\Omega)] d\Omega. \quad (\text{VI- 15})$$

Pour les pulsations Raman vérifiant $\omega_T = (N+1/2)\Omega_m$, les différences de phases spectrales $\Delta\phi(\Omega)$ sont constantes sur l'ensemble des plages de pulsation $[k \Omega_m/2 ; (k+1) \Omega_m/2]$ et sont notée $\Delta\phi_N$. Par conséquent, l'équation (VI- 15) peut s'écrire sous la forme :

$$F_k(\omega_T) = A_k(\omega_T) \exp[i\Delta\phi_k], \quad (\text{VI- 16})$$

avec

$$A_k(\omega_T) = \int_{k \frac{\Omega_m}{2}}^{(k+1) \frac{\Omega_m}{2}} |E_{\text{pompe}}(\Omega)| |E_{\text{pompe}}(\Omega - \omega_T)| d\Omega. \quad (\text{VI- 17})$$

Les termes $F(\omega_T)$ peuvent ainsi être obtenus géométriquement par sommation dans le plan complexe des termes $F_k(\omega_T)$ (méthode de Fresnel) (figure 63). La différence de phase spectrale $\Delta\phi_k$ alterne régulièrement entre $+\Theta$ et $-\Theta$ avec k . Suivant la valeur Θ de l'amplitude de modulation, les couples de composantes spectrales interfèrent plus ou moins constructivement. En supposant un nombre important de périodes dans le spectre, l'amplitude d'excitation de l'équation (VI- 14), s'écrit alors

$$F(\omega_T) = \cos(\Theta) F_{\text{LTF}}(\omega_T). \quad (\text{VI- 18})$$

Il ressort de cette expression que l'amplitude et le signe du facteur d'excitation peuvent être contrôlés en agissant sur l'amplitude de modulation Θ .

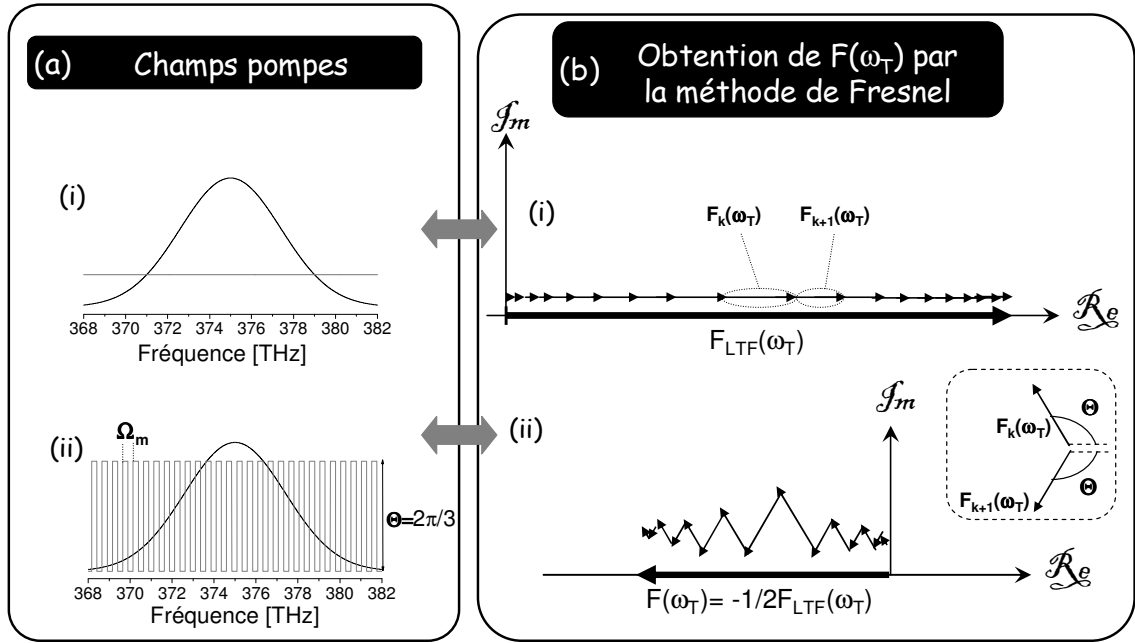


Figure 63 : (a) Représentations des impulsions excitatrices en terme d'amplitude et de phase spectrale. (i) Impulsion limitée par transformée de Fourier, (ii) Impulsion dont la phase est modulée périodiquement ($\Theta=2\pi/3$). (b) Termes d'excitations $F(\omega_j)$ des pulsations Raman vérifiant $\omega_j=(N+1/2)\Omega_m$ obtenues par sommation dans le plan complexe des termes $F_N(\omega_j)$ pour les champs pompes de la figure 63 (a).

L'amplitude d'excitation $F(\omega)$ correspondant à une modulation de phase périodique d'amplitude $\Theta=2\pi/3$ est simulée pour toutes les pulsations ω (figure 64).

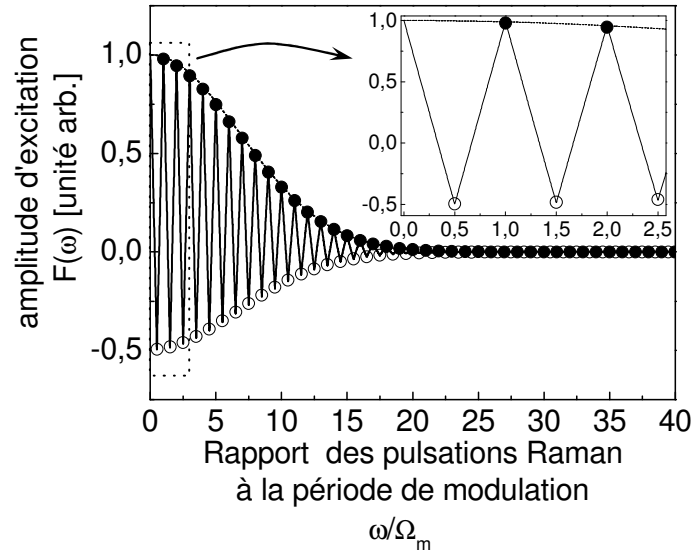


Figure 64 : Evolution de l'amplitude d'excitation $F(\omega)$ en fonction du rapport de ω à la période de modulation Ω_m pour $\Theta=2\pi/3$ (trait plein) et $\Theta=0$ (trait en pointillé). Les cercles noirs représentent les amplitudes d'excitation des pulsations ω_r multiples entières de la période de modulation Ω_m . Les cercles blancs représentent les amplitudes d'excitation des pulsations ω_r multiples demi-entiers de la période de modulation Ω_m . Celles-ci sont multipliées par le facteur $\cos \Theta$.

VI.3. Contrôle de paquet d'ondes rotationnel en régime perturbatif

VI.3.1. Principe de la détection du paquet d'ondes

La technique de détection de paquets d'ondes rotationnels utilisée pour nos expériences est une technique de polarisation basée sur un schéma de type *pompe-sonde* désigné sous l'acronyme anglo-saxon RIPS [90-92] (Raman Induced Polarization Spectroscopy). Dans le RIPS, une impulsion ultra-brève polarisée linéairement (pompe) produit dans un système moléculaire gazeux une superposition cohérente d'états au travers d'une excitation Raman stimulée non résonnante. Les états impliqués dans ce schéma de couplage appartiennent au même état vibronique de base (e, v), créant ainsi un paquet d'ondes de nature purement rotationnelle (figure 65).

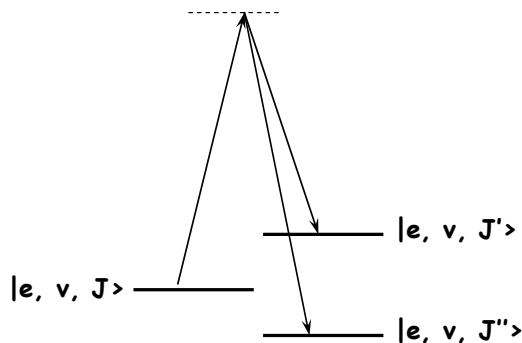


Figure 65 : Diagramme représentant la superposition cohérente d'états rotationnels dans l'état vibronique de base de la molécule produite par l'impulsion pompe d'intensité modérée.

Pour des molécules linéaires, les transitions Raman autorisées sont régies par la règle de sélection

$$\Delta J = 0, \pm 2, \quad (\text{VI-19})$$

où ΔJ est la différence des nombres quantiques rotationnels J associés aux niveaux finaux et initiaux. L'impulsion pompe présente une largeur spectrale suffisante pour coupler efficacement le niveau initial J aux niveaux J' et J'' , avec $J' - J = 2$ et $J'' - J = -2$. Après un délai τ , une seconde impulsion polarisée linéairement (sonde) recouple cette superposition cohérente d'états excités vers l'état rovibronique initial J (figure 66).

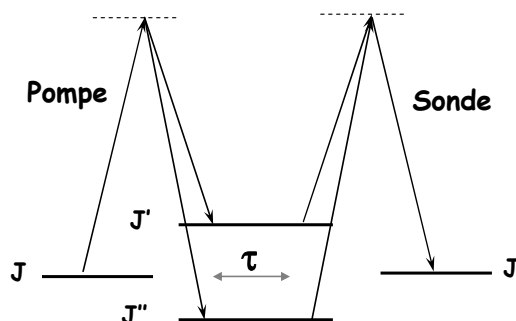


Figure 66 : Diagramme présentant les états associés aux battements quantiques dans le RIPS.

Le processus RIPS peut être décrit comme un processus non-linéaire du 3^{ème} ordre. La technique de détection consiste à mesurer la dépolarisation de l'impulsion sonde.

VI.3.1.1. Modèle

Considérons le schéma suivant où une impulsion pompe et une impulsion sonde polarisées à 45°, l'une de l'autre interagissent successivement avec un échantillon gazeux. Le signal de polarisation est détecté sur l'axe de l'analyseur perpendiculaire à l'axe de la sonde (figure 67).

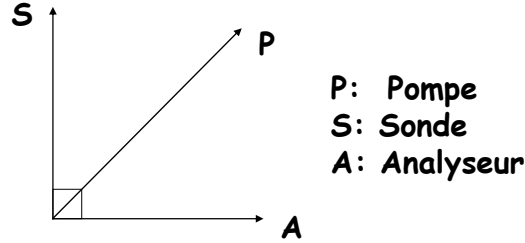


Figure 67 : Orientation relative des polarisations des impulsions pompe, sonde et de l'analyseur.

Le signal mesuré par le détecteur placé après l'analyseur est donné par

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{signal}}(t)|^2 dt, \quad (\text{VI-20})$$

où $E_{\text{signal}}(t)$ est l'expression du champ signal produit au temps t .

L'amplitude du champ signal à l'instant t est donnée par [90-92]

$$|E_{\text{signal}}(t)| \propto i \omega L |\vec{P}^{(3)}(t) \cdot \vec{x}|, \quad (\text{VI-21})$$

où L représente la longueur de l'échantillon moléculaire, $\vec{P}^{(3)}(t)$ la polarisation non linéaire du troisième ordre à la pulsation ω et $\vec{x}$ l'axe de l'analyseur. La norme de la projection de cette polarisation sur l'axe de l'analyseur s'écrit

$$|\vec{P}^{(3)}(t) \cdot \vec{x}| = |E_{\text{sonde}}(t)| \int_{-\infty}^t |E_{\text{pompe}}(t')|^2 R^{(3)}(t-t') dt', \quad (\text{VI-22})$$

où $R^{(3)}$ représente la fonction réponse non linéaire purement rotationnelle, $|E_{\text{sonde}}(t)|$ et $|E_{\text{pompe}}(t)|$ sont respectivement les amplitudes des champs sonde et pompe à l'instant t . Notons qu'une fois l'impulsion pompe éteinte, l'intégrale de l'équation (VI-22) peut être étendue de $-\infty$ à $+\infty$.

Pour un ensemble de molécules linéaires à l'équilibre thermodynamique, la fonction réponse s'écrit

$$R^{(3)}(t-t') \propto N \operatorname{Im} \left[\sum_J (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})^2 (\rho_J - \rho_{J'}) g_J \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)} \exp(-i\omega_J(t-t')) \right], \quad (\text{VI-23})$$

avec :

- $J'=J+2$ où J est le nombre quantique rotationnel de l'état initial,
- N la densité moléculaire gazeuse,
- $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ sont respectivement les polarisabilités le long et perpendiculairement à l'axe de symétrie moléculaire,
- $\rho_J = \exp[-E_J/kT]$ représente la population d'un sous niveau magnétique de l'état J à l'équilibre thermodynamique,
- g_J le facteur de dégénérescence de spin nucléaire,
- $\omega_J = (E_{J'} - E_J)/\hbar$ la pulsation de la transition moléculaire J - J' .

En posant

$$T_J = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})^2 (\rho_J - \rho_{J'}) g_J \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)}, \quad (\text{VI-24})$$

l'expression de l'amplitude du champ signal s'écrit à partir des équations (VI-21-24))

$$|E_{\text{signal}}(t)| \propto |E_{\text{sonde}}(t)| \operatorname{Im} \left\{ \sum_J T_J \exp(-i\omega_J t) \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{pompe}}(t')|^2 \exp(i\omega_J t') dt' \right\}. \quad (\text{VI-25})$$

Notons $F(\omega_J)$, la transformée de Fourier à la pulsation ω_J de l'amplitude du champ pompe au carré

$$F(\omega_J) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{pompe}}(t')|^2 \exp(i\omega_J t') dt', \quad (\text{VI-26})$$

qui reflète l'amplitude d'excitation par le champ pompe du mode Raman associé à la pulsation ω_J . Le contrôle de ce terme d'excitation a été discuté précédemment dans le manuscrit (paragraphe VI-2.3)

On peut alors réécrire l'amplitude du champ signal sous la forme

$$|E_{\text{signal}}(t)| \propto |E_{\text{sonde}}(t)| \sum_J \operatorname{Im} [T_J F(\omega_J) \exp(-i\omega_J t)]. \quad (\text{VI-27})$$

Définissons la somme des battements quantiques rotationnels par

$$B(t) = \sum_J \operatorname{Im} [T_J F(\omega_J) \exp(-i\omega_J t)]. \quad (\text{VI-28})$$

La *biréfringence* $\Delta n(t) = n_{//}(t) - n_{\perp}(t)$ de l'échantillon gazeux, où $n_{//}(t)$ et $n_{\perp}(t)$ sont respectivement les indices de réfraction parallèle à l'axe de polarisation de l'impulsion

pompe et perpendiculaire est directement proportionnelle à $B(t)$. Notons que la somme des battements quantiques rotationnels reflète également *l'alignement macroscopique* des molécules selon l'axe de polarisation de l'impulsion pompe. Notons que t est une variable courante qui ne correspond pas au délai pompe-sonde τ . Si l'on suppose pour l'enveloppe du champ sonde un profil Λ centré en $t=\tau$

$$|E_{\text{sonde}}(t)| = \Lambda(t - \tau), \quad (\text{VI-29})$$

l'expression du signal de dépolarisation, en fonction du délai pompe-sonde s'écrit alors

$$\begin{aligned} I(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda^2(t - \tau) |B(t)|^2 dt \\ &= \left(\Lambda^2(t) \otimes |B(t)|^2 \right)_{\tau}. \end{aligned} \quad (\text{VI-30})$$

Le signal est alors proportionnel à la convolution du profil en intensité du champ sonde avec la norme au carré de la somme des battements quantiques rotationnels.

VI.3.1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif permettant la mise en œuvre pratique du RIPS est présenté schématiquement sur la figure 58. Les impulsions ultra-brèves sont délivrées par le système laser présenté dans le chapitre II. Le spectre gaussien centré à 800 nm possède une largeur totale à mi-hauteur de 10-11 nm, correspondant à une durée minimale d'environ 100 fs. Une séparatrice permet l'obtention des impulsions pompe et sonde, dont les énergies respectives sont ajustées à environ 40 et 2 μJ . L'impulsion pompe peut être mise en forme grâce au dispositif présenté dans le chapitre IV. Le délai relatif τ entre les impulsions pompe et sonde est contrôlé grâce à coin de cube monté sur une platine de translation motorisée. Les polarisations linéaires des champs associés aux impulsions pompe (P) et sonde (S) sont ajustés à 45° l'une de l'autre par deux polariseurs (figures 57-58). Les impulsions pompe et sonde sont ensuite focalisées et se croisent avec un petit angle (5°) dans une cuve statique remplie d'azote à température ambiante et pression atmosphérique. Les intensités aux foyers sont respectivement pour les impulsions pompe et sonde de 4 TW/cm^2 et 0.2 TW/cm^2 . En sortie de cuve, le faisceau pompe est bloqué tandis que le faisceau sonde traverse un analyseur (A) dont l'axe est orienté à 90° de l'axe de polarisation de la sonde (S). Les photons traversant

l'analyseur sont ensuite collectés par un photomultiplicateur relié à une chaîne d'acquisition.

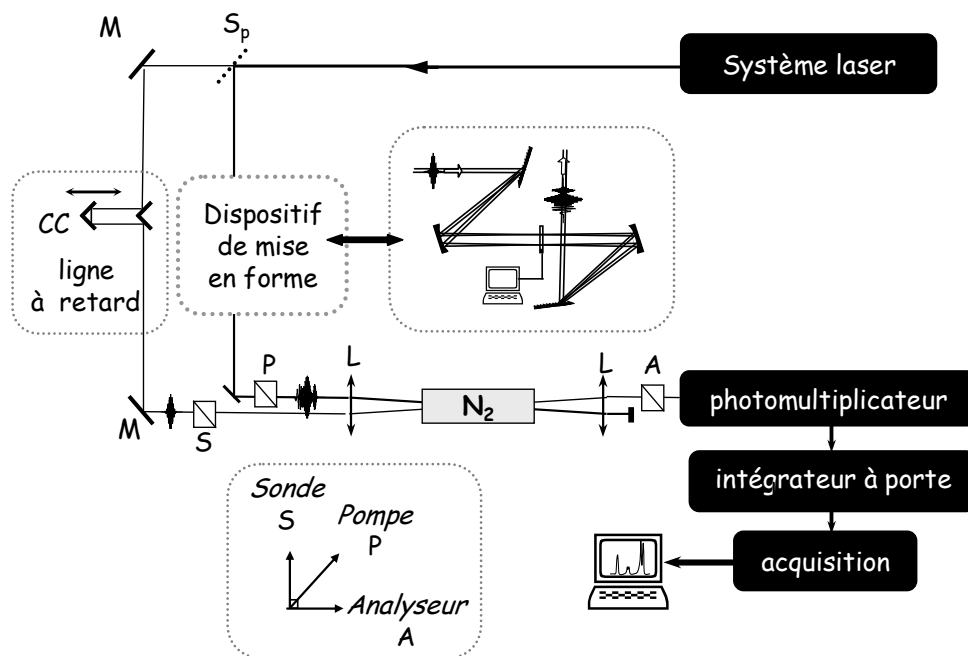


Figure 68 : Schéma du dispositif expérimental. S_p : séparatrice ; M : miroir ; CC : coin de cube ; L : lentille ($f=175$ mm) ; P , S : polariseurs ; A : analyseur. L'orientation relative des polarisations est rappelée dans le cadre au bas de la figure.

Le signal observé expérimentalement correspond ainsi à la dépolarisation de la sonde due à la biréfringence induite par l'impulsion excitatrice.

VI.3.1.3. Dynamique du paquet d'ondes rotationnel de la molécule d'azote initié par une impulsion limitée par transformée de Fourier

La figure 69 présente l'amplitude maximale $T_J \times F(\omega_J)$ de chaque battement quantique rotationnel de N_2 en fonction du nombre rotationnel J produit par une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier de durée 100 fs à une température de 293 K. On note que le poids des battements quantiques associé aux J pairs est deux fois plus grand que ceux associés aux J impairs. Ceci est dû au facteur de dégénérescence

nucléaire g_J de N_2 ($g_J=6$ pour J pair, $g_J=3$ pour J impair). Chaque terme de battement quantique évolue avec le temps sous forme sinusoïdale à la pulsation Raman ω_J . Pour une molécule linéaire dans l'état de base $^1\Sigma$, les pulsations des transitions Raman sont données par (en négligeant la distorsion centrifuge)

$$\omega_J = 4\pi B_0 c (2J + 3), \quad (\text{VI- 31})$$

où B_0 est la constante rotationnelle de la molécule exprimée en cm^{-1} ($B_0=1.989 \text{ cm}^{-1}$ pour N_2) et c la vitesse de la lumière.

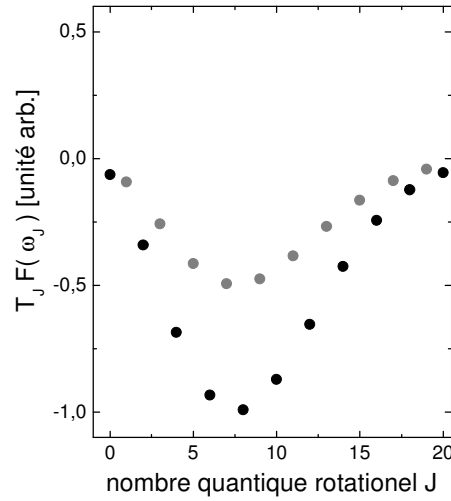


Figure 69 : Distribution rotationnelle du paquet d'ondes de l'azote créé par une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier à température ambiante ($T=293K$).

Afin d'analyser la dynamique de la somme totale des battements quantiques rotationnels $B(t)$ (éq. (VI- 28), décomposons celle-ci en deux sommes représentant les battements quantiques rotationnels associés respectivement aux niveaux J_{pair} et aux niveaux J_{impair} :

$$B_{\text{pair}}(t) = \sum_{J_{\text{pair}}} \text{Im} [T_J F(\omega_J) \exp(-i\omega_J t)], \quad (\text{VI- 32})$$

$$B_{\text{impair}}(t) = \sum_{J_{\text{impair}}} \text{Im} [T_J F(\omega_J) \exp(-i\omega_J t)], \quad (\text{VI- 33})$$

avec $B(t)=B_{\text{pair}}(t)+B_{\text{impair}}(t)$.

Les évolutions temporelles des battements quantiques rotationnels $B_{\text{impair}}(t)$ et $B_{\text{pair}}(t)$ sont données respectivement sur les figures 70 (i) et (ii) pour les conditions associées aux calculs de la figure 69. Pour les deux parités, les superpositions des battements quantiques rotationnels conduisent à des rephasages périodiques des paquets d'ondes

aux temps $nTr/4$, $n=1, 2, 3, \dots$, où $Tr=1/2B_0=8.4$ ps est la période de rotation classique de la molécule.

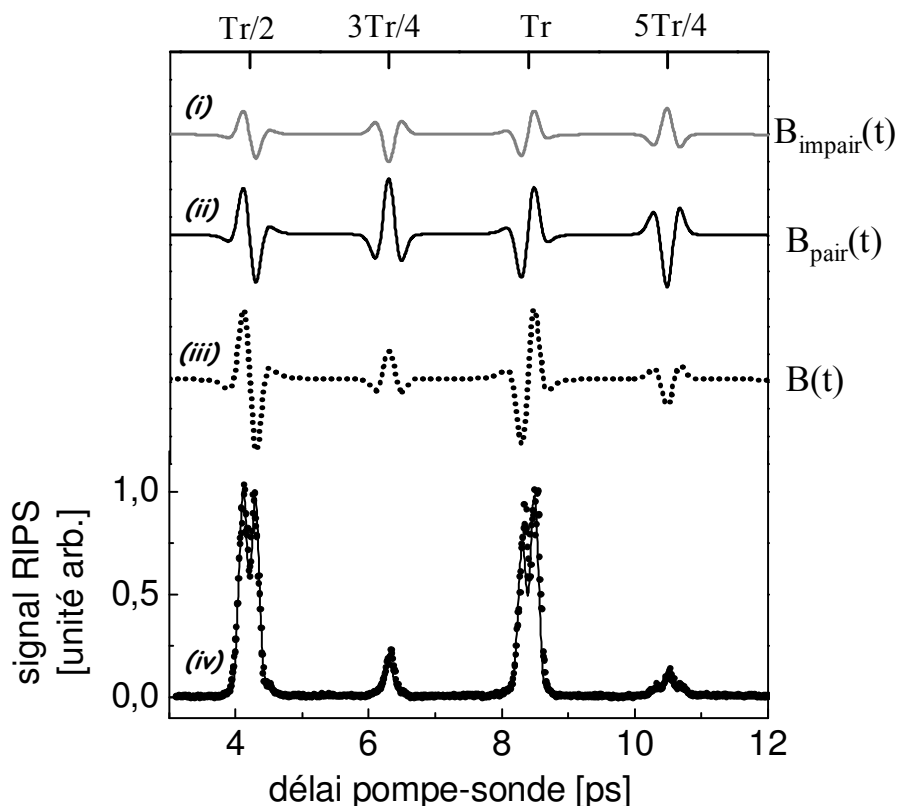


Figure 70 : Dynamique du paquet d'ondes rotationnel d'un ensemble de molécules d'azote à température ambiante ($T=293K$) et à pression atmosphérique généré par une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier de 100 fs. **(i)** Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J impairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 33). **(ii)** Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J pairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 31). **(iii)** Somme des battements quantiques rotationnels de l'ensemble des niveaux J . **(iv)** Signal RIPS mesuré (cercles) et calculé à partir de l'équation (VI- 30) (trait plein). La trace RIPS correspond au carré de la courbe (iii) convoluée par la sonde.

La dynamique de l'ensemble des battements quantiques rotationnels $B(t)$ (figure 70 (iii)) est obtenue par sommation des courbes (i) et (ii). Les « grands » transitoires, centrés en $Tr/2$ et Tr , résultent des interférences constructives entre les contributions paires et impaires des battements quantiques au paquet d'ondes total. Les « petits »

transitoires, centrés en $3T_r/4$ et $5T_r/4$, proviennent des interférences destructives entre les deux contributions. Il faut noter que les interférences ne sont que partiellement destructives en raison de la contribution deux fois plus importante des battements quantiques associés aux niveaux pairs vis-à-vis de ceux associés aux niveaux J impairs. Le rôle crucial des contributions de chaque parité à la dynamique du paquet d'ondes est ici clairement établi. La trace RIPS expérimentale est présentée sur la figure 70(iv). Elle correspond au carré des battements quantiques rotationnels $B(t)$ convolué par la sonde (eq-(VI-30)).

Notons que toute la dynamique du paquet d'ondes rotationnel est comprise dans le produit $T_J \times F(\omega_J)$, où T_J dépend essentiellement de la température du gaz, et $F(\omega_J)$ des caractéristiques de l'impulsion pompe.

L'évolution temporelle des battements quantiques rotationnels change avec la température de l'échantillon gazeux (terme T_J). Expérimentalement, la température peut être diminuée en travaillant dans un jet moléculaire, ou augmentée à l'aide d'un « four ». La dynamique du paquet d'ondes de l'azote généré par une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier de 100 fs a été simulée pour différentes températures sur la figure 71.

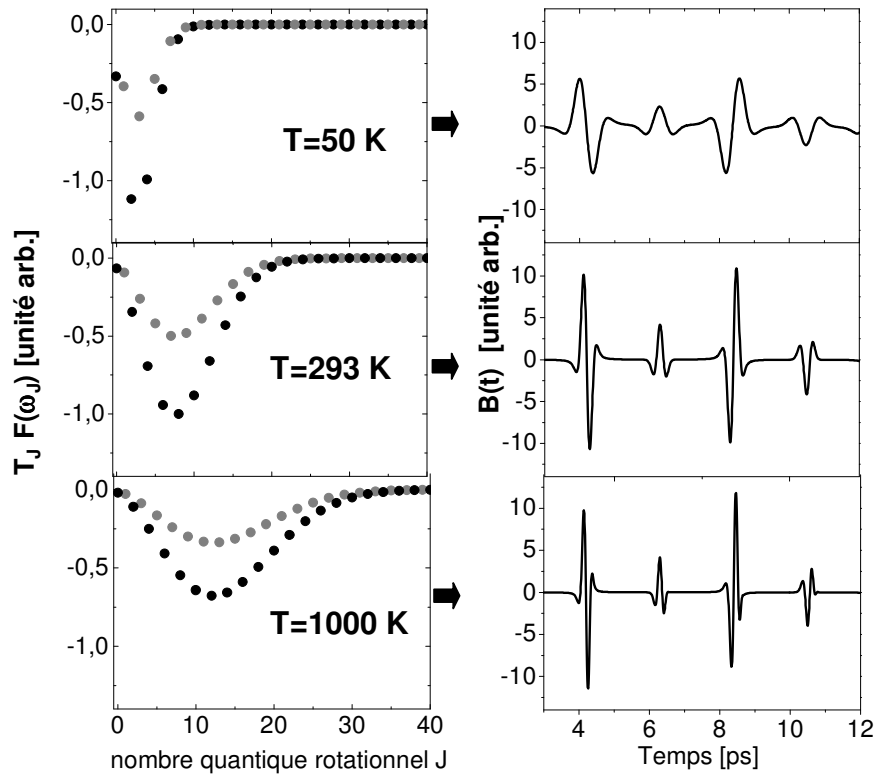


Figure 71 : *Paquet d'ondes rotationnel généré dans l'azote à différentes températures par une impulsion pompe limitée par transformée de Fourier de 100 fs.*

Avec l'augmentation de la température, la distribution des amplitudes des modes Raman s'élargit et se décale vers les hautes valeurs de J . L'élargissement de la distribution spectrale des modes conduit à des transitoires plus fins par le jeu des interférences entre les battements quantiques. Il faut noter que les transitoires restent localisés aux mêmes instants.

VI.3.2. Contrôle de la dynamique du paquet d'ondes

VI.3.2.1. Objectif

Le rôle important des battements quantiques associés aux niveaux J pairs et impairs dans la dynamique du paquet d'ondes de l'azote a été mis en évidence précédemment (figure 70). Un contrôle de l'*excitation relative* entre les modes Raman

rotationnels de différentes *parité* va se traduire par des modifications notables de l'évolution temporelle du paquet d'ondes. Pour réaliser ceci, nous appliquons le principe du contrôle de l'excitation de modes Raman présenté précédemment.

VI.3.2.2. Stratégie de contrôle

Les pulsations des transitions Raman ω_J , données par l'équation (VI- 31), sont espacées de manière régulière. Par conséquent, la modulation de phase périodique discutée dans la section (VI.2.3) permet en principe un *contrôle sélectif* de l'excitation d'un ensemble d'une population de *parité donnée* (J pairs ou J impairs). Ceci est réalisé si tous les états rotationnels d'une parité donnée vérifient l'équation (VI- 11) et les états de parité opposé l'équation (VI- 13). Cependant, ces pulsations n'étant pas multiples entre elles, il n'existe pas de période de modulation qui satisfasse ces critères pour la totalité des pulsations associées à chaque parité. La période de modulation est donc choisie de manière à vérifier ces conditions au mieux sur une certaine plage de pulsations. Afin d'obtenir un contrôle aussi efficace que possible, la plage est centrée sur la pulsation prédominante, c'est à dire celle présentant le poids le plus important dans la composition du paquet d'ondes rotationnel. Pour une impulsion LTF de 100 fs, le poids affecté à l'excitation de chaque transition Raman ω_J est donné sur la figure 69 pour T=293K. On définit ainsi, pour chaque ensemble de niveaux J de même parité, un nombre quantique J^* maximisant le produit $T_J \times F_{LTF}(\omega_J)$. Notons que J^* dépend de la température et de la largeur du spectre de l'impulsion pompe.

Compte tenu de ce qui précède, le contrôle de l'excitation d'un ensemble de niveaux de parité donnée, sera réalisé en choisissant N et Ω_m tels qu'ils satisfassent aux relations suivantes

$$\omega_{J^*} = (N + 1/2)\Omega_m \quad , \quad (VI- 34)$$

$$\frac{\Omega_m}{2} \approx \Delta\omega_J = 8\pi B_0 c \quad , \quad (VI- 35)$$

où $\Delta\omega_J$ est l'écart entre deux pulsations Raman rotationnelles consécutives.

La modulation de la phase spectrale est choisie de façon à produire une excitation contrôlée de niveaux rotationnels de parité positive (J pair). La combinaison

des expressions (VI- 34) et (VI- 35) pour J^* pair permet de déduire la période de modulation

$$\Omega_m = 16\pi B_0 c \frac{(2J^*+3)}{(2J^*+2)}. \quad (\text{VI- 36})$$

A partir de la figure 56, on déduit le mode Raman prédominant qui correspond au nombre quantique $J^* = 8$. Dans ces conditions, la période de modulation obtenue à partir de l'équation (VI- 36) est $\Omega_m = 3.16 \cdot 10^{12}$ rad/s et $N=4$. Expérimentalement, un réajustement de la dispersion des composantes spectrales dans le plan de Fourier de la ligne à dispersion nulle a été opéré pour que cette période corresponde à 4 pixels du modulateur spatial de lumière. L'aptitude de cette modulation au contrôle sélectif d'une parité donnée (J pairs) est illustrée par la figure 72, où l'on représente le rapport des pulsations Raman à la période de modulation en fonction du nombre quantique J . Idéalement, ce rapport doit être demi-entier (entier) pour les J pairs (impairs). Les traits horizontaux pleins et pointillés représentent respectivement ces valeurs entières et demi-entières. On constate, d'après la figure, que l'efficacité du contrôle est satisfaisante sur une plage de J relativement large eu égard à la distribution d'excitation présentée figure 69.

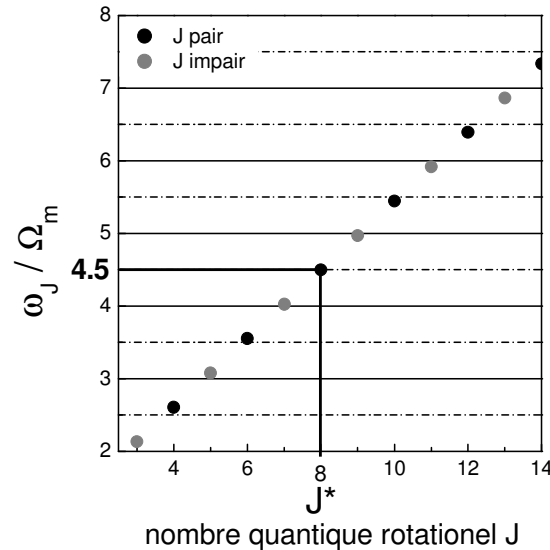


Figure 72 : Rapport des pulsations Raman à la période de modulation en fonction de J .

VI.3.2.3. Résultats expérimentaux

En appliquant la modulation de phase spectrale périodique présentée précédemment avec une amplitude $\Theta=2\pi/3$, l'amplitude d'excitation des modes pairs est en principe multiplié par un facteur $\cos(2\pi/3)=-1/2$. Cependant, une légère déviation de cette valeur $\Theta=2\pi/3$ doit être considérée en conséquence de la solution approchée obtenue dans l'équation (VI-32). Le facteur de correction, déduit empiriquement par des simulations numériques, conduit à une amplitude de modulation $\Theta=1.07(2\pi/3)$. La figure 73 présente la distribution rotationnelle du paquet d'ondes calculée pour une modulation de phase périodique d'amplitude $\Theta=1.07(2\pi/3)$. Par comparaison avec la figure 59, on vérifie que l'excitation de chaque mode pair est bien multiplié par le facteur $\cos \Theta \sim -1/2$ (équ. (VI-29)), tandis que celle des modes impairs reste quasi inchangée (équ. (VI-27)). Pour cette valeur particulière de Θ , l'excitation contrôlée compense en quelque sorte la différence de poids statistique lié au spin nucléaire.

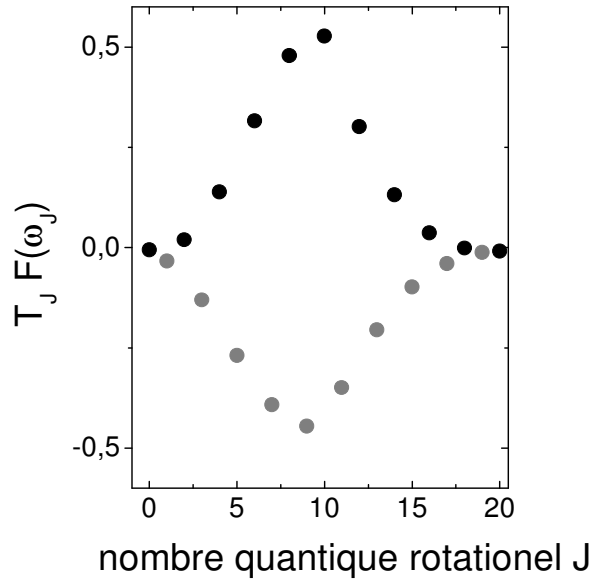


Figure 73 : Calcul de la distribution rotationnelle du paquet d'ondes créé par une impulsion modulée en phase périodiquement ($\Theta \sim 2\pi/3$; $\Omega_m = 3.16 \cdot 10^{12}$ rad/s).

Etudions maintenant l'évolution des battements quantiques rotationnels correspondant à la distribution rotationnelle de la figure 73 obtenu avec $\theta=2\pi/3$. La

somme des battements quantiques rotationnels associées aux niveaux J impairs reste quasi inchangée vis-à-vis de celle résultant de l'excitation par une impulsion LTF (figure 74 (i)), tandis que la somme des battements quantiques rotationnels associées aux niveaux J pairs est multipliée par un facteur $\sim -1/2$ vis-à-vis de celle résultant de l'excitation par une impulsion LTF (figure 74 (ii)).

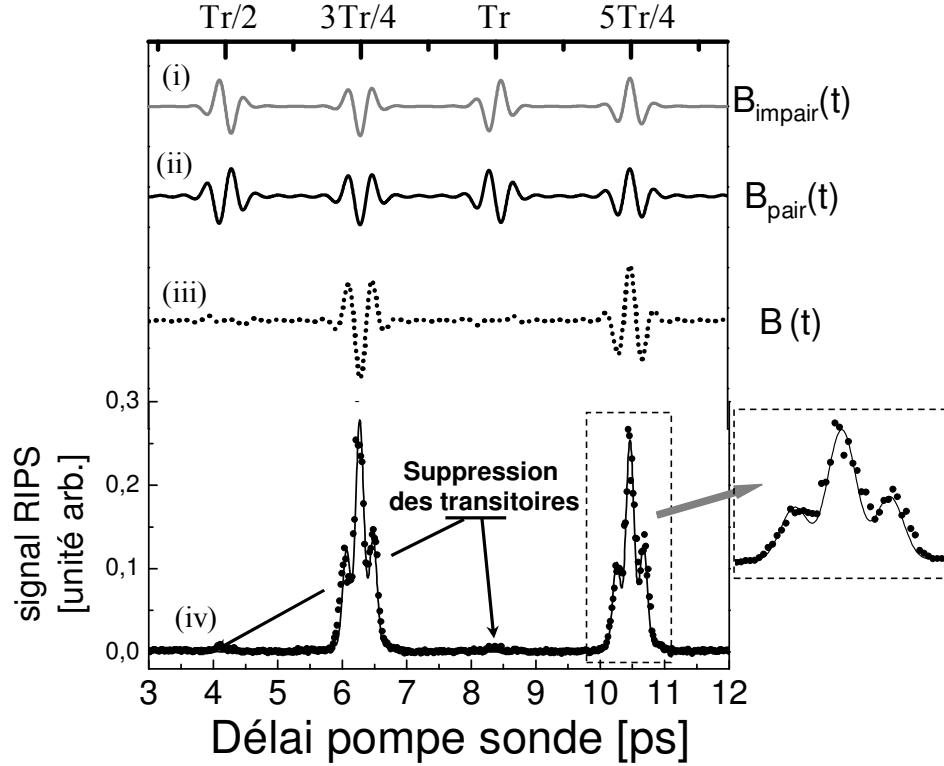


Figure 74 : Dynamique du paquet d'ondes rotationnel de l'azote à température ambiante ($T=293K$) et à pression atmosphérique généré par l'impulsion pompe modulée. **(i)** Somme des battements quantiques rotationnels associées aux niveaux J impairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 33). **(ii)** Somme des battements quantiques rotationnels associées aux niveaux J pairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 32). **(iii)** Somme des battements quantiques rotationnels de l'ensemble des niveaux J . **(iv)** Signal RIPS mesuré (cercles) et calculé à partir de l'équation (VI- 30) (trait plein). La trace RIPS correspond au carré de la courbe (iii) convoluée par la sonde. Un zoom du transitoire centré au délai $5Tr/4$ est fourni.

Ceci conduit pour la somme totale des battements quantiques rotationnels (figure 74 (iii)) à une très forte suppression du signal autour des temps $Tr/2=4.2$ ps et $Tr=8.4$

ps, et à un renforcement du signal aux temps $3Tr/4=6.3$ ps et $5Tr/4=10.5$ ps. La trace expérimentale RIPS est donnée sur la figure 74(iv). La suppression des transitoires aux délais $Tr/2$ et Tr est observée. L'excellent accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée est illustré par l'agrandissement effectué sur le transitoire centré au délai $5Tr/4$. La périodicité du paquet d'ondes est ainsi modifiée et est similaire à celle qui serait observée pour une molécule linéaire non symétrique.

D'autres paquets d'ondes rotationnels, initiés à partir d'impulsions pompe modulées périodiquement en phase, sont présentés et analysés dans l'annexe A de ce chapitre.

VI.3.2.4. Modulation de phase spectrale équivalente

La modulation de phase périodique étudiée précédemment n'est pas la seule qui permette de multiplier par un facteur donné (compris entre -1 et 1) l'excitation de l'ensemble des modes Raman associés aux niveaux J pairs tout en laissant quasi-intacte l'excitation des modes Raman associés aux niveaux J de parité opposés. Considérons le champ pompe représenté en terme d'amplitude et de phase spectrale sur la figure 75.

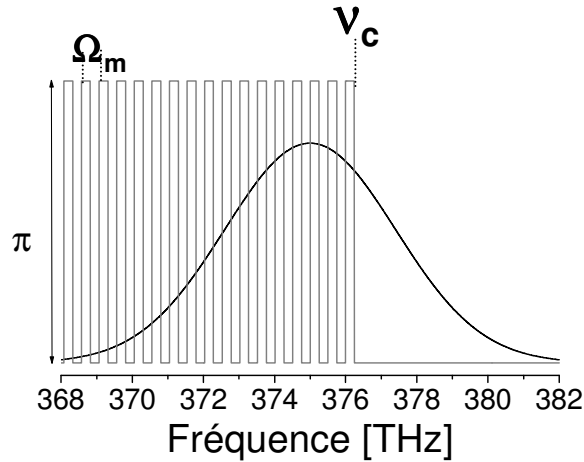


Figure 75 : Paramètres de la modulation de la phase spectrale. $\Omega_m=3.16 \cdot 10^{12}$ rad/s est la période de modulation. L'amplitude des sauts de phase vaut π . La phase spectrale est nulle pour les fréquences supérieures à la fréquence ν_c .

La phase spectrale est périodique sur une partie seulement du spectre (pour les fréquences allant de $-\infty$ à ν_c), la phase étant nulle sur le reste du spectre. Le paramètre, permettant de contrôler l'excitation de l'ensemble des modes Raman associés aux niveaux J pairs, est ici la pulsation de rupture de la périodicité de la phase spectrale ν_c . Pour $\nu_c = 376$ THz, le rapport des contributions au paquet d'ondes rotationnel des niveaux J_{pair} et J_{impair} est le même que celui réalisé dans le paragraphe précédent. La trace RIPS correspondante est donnée sur la figure 76, où la suppression des transitoires centrés en $t = T_r/2$ et $t = 5T_r/4$ est à nouveau réalisée.

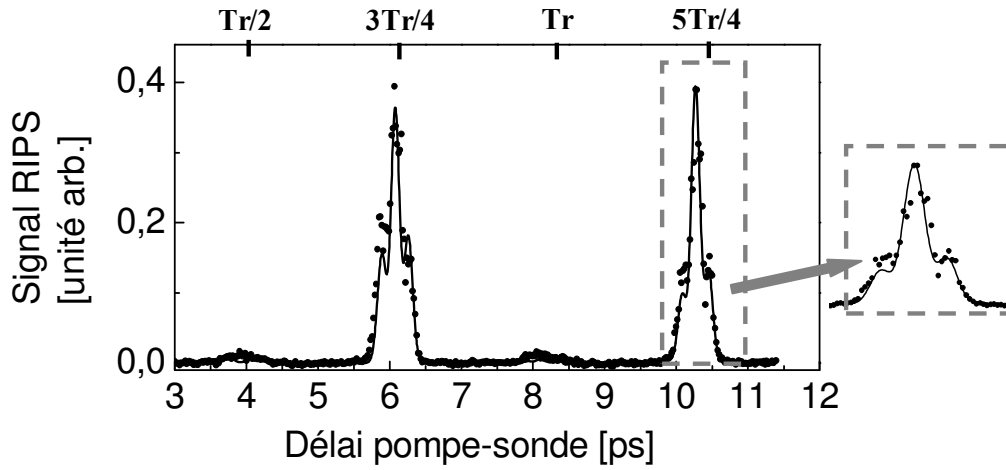


Figure 76 : Trace RIPS reflétant la dynamique du paquet d'ondes rotationnel généré par l'impulsion de la figure 74 ($\nu_c \sim 376$ THz). Mesures (cercles) et calcul (ligne pleine). Un zoom du transitoire centré au délai $5T_r/4$ est fourni.

VI.3.2.5. Analyse temporelle

L'interprétation dans le domaine des fréquences peut être complétée par une analyse temporelle. Les deux modulations de phase utilisées précédemment produisent une modulation de l'intensité temporelle des impulsions pompes. Les traces de corrélations croisées de troisième ordre des impulsions modulées, proportionnelles au carré de l'intensité temporelle, sont présentées sur la figure 77(a). Les deux traces sont quasiment identiques et correspondent essentiellement à un train de trois impulsions séparées d'un délai de $2\pi/\Omega_m \approx 2$ ps. Ceci peut s'expliquer du fait que les termes

d'excitations Raman $F(\omega_f)$ ne dépendent que de l'intensité temporelle de l'impulsion pompe. Notons que les trains comptent rigoureusement une infinité d'autres impulsions, mais qui possèdent des intensités crêtes négligeables vis-à-vis des trois principales (figure 77(b)).

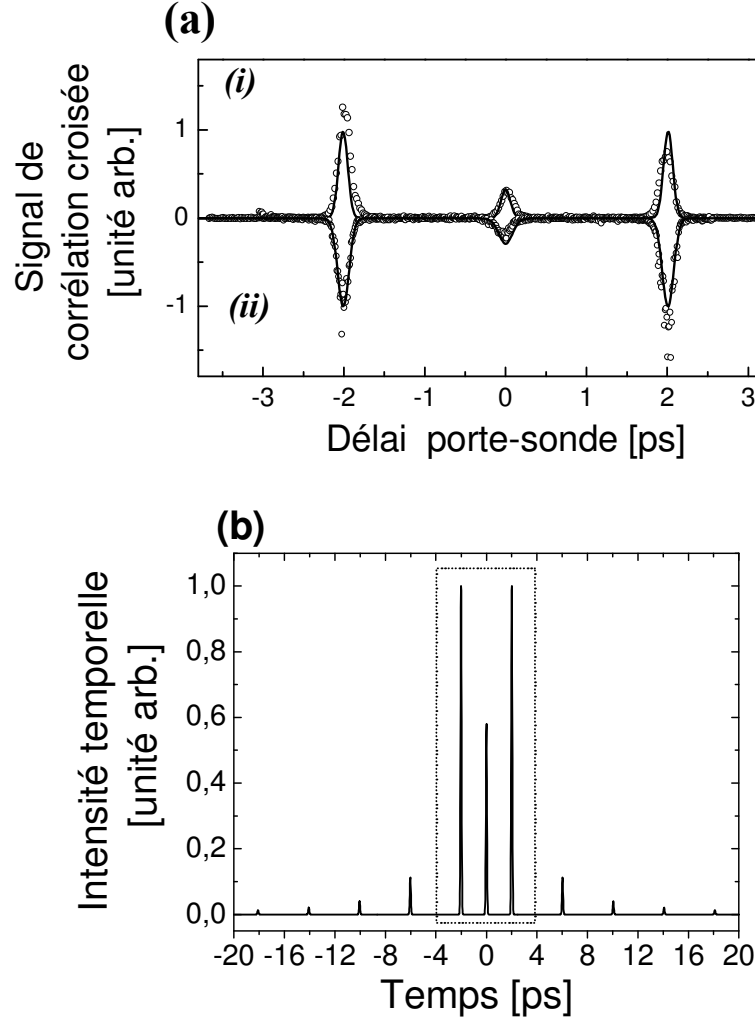


Figure 77 : (a) Traces de corrélations croisées du troisième ordre (i) de l'impulsion modulée en phase périodiquement et (ii) de l'impulsion (iii) de la figure 75 (trace inversée). Mesures (cercles), calcul (ligne). (b) Intensité temporelle calculée de l'impulsion modulée en phase périodiquement avec $\Theta=2\pi/3$.

Dans le cas de la modulation de phase périodique couvrant la totalité du spectre, chaque impulsion du train possède le même profil en intensité que l'impulsion limitée par transformée de Fourier. On peut considérer que chacune des trois impulsions produit

son propre paquet d'ondes décalé temporellement [93]. La simulation des battements quantiques produits par chaque impulsion, notée (i), (ii) et (iii), est présentée figure 78. La somme de ces battements quantiques, notés (I), (II) et (III), conduit au paquet d'ondes total (IV), qui correspond, pour la fenêtre temporelle indiquée, à la courbe (iii) de la figure 74.

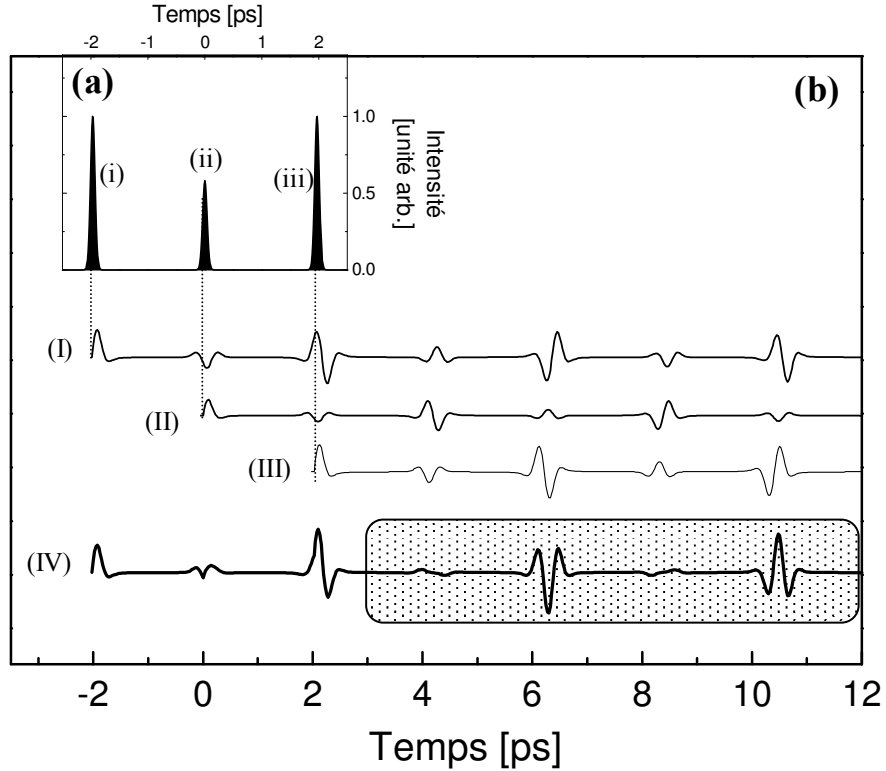


Figure 78 : (a) Intensité temporelle de l'impulsion pompe modulée. (b) Battements quantiques (I), (II) et (III) calculés respectivement pour chacune des impulsions (i), (ii) et (iii). Somme totale des battements quantiques (IV) produit par les trois impulsions.

VI.3.2.6. Paramétrisation temporelle de la modulation

Considérons le train d'impulsion constitué de (figure 79) :

- une impulsion centrée en $t=0$ d'intensité crête (1-2a),
- deux impulsions centrées en $t=+\tau$ et $t=-\tau$ de même intensité crête a.

On suppose que chaque impulsion possède le même profil temporel en intensité que l'on notera I_{LTF} . Les intensités crêtes de chaque impulsion ont été paramétrées de manière à ce que l'énergie totale du train d'impulsions soit conservée quelque soit la valeur de a .

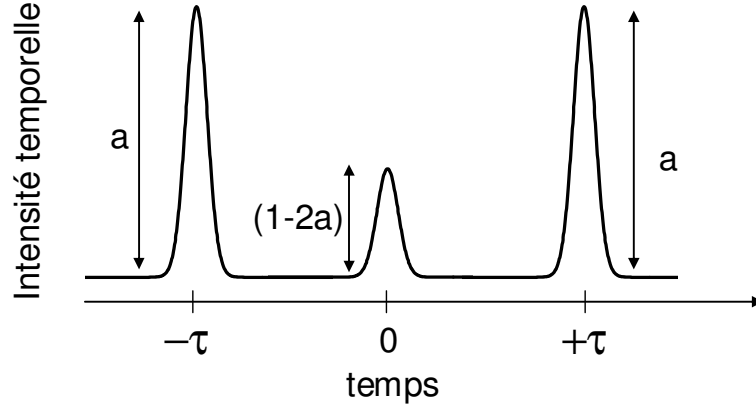


Figure 79 : Paramètres de l'intensité temporelle du train de trois impulsions.

L'intensité du train d'impulsion s'écrit

$$I(t) = a I_{LTF}(t - \tau) + (1 - 2a) I_{LTF}(t) + a I_{LTF}(t + \tau) . \quad (VI- 37)$$

Pour réaliser l'ensemble des profils en intensités temporelles pour cette série de trois impulsions, les valeurs de a doivent aller de 0 à $\frac{1}{2}$, correspondant respectivement à une impulsion centrée en $t=0$ et à deux impulsions centrées en $t=-\tau$ et $t=+\tau$. Le rapport R de l'intensité crête de l'impulsion centrale à celles des impulsions adjacentes est donné par :

$$R = \frac{1}{a} - 2 . \quad (VI- 38)$$

Calculons l'amplitude d'excitation Raman $F(\omega)$, correspondant à ce train de trois impulsions

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} [a I_{LTF}(t - \tau) + (1 - 2a) I_{LTF}(t) + a I_{LTF}(t + \tau)] \exp(i\omega t) dt . \quad (VI- 39)$$

En utilisant la propriété de linéarité de la transformée de Fourier, et le fait qu'un décalage global dans le domaine temporel entraîne une phase spectrale linéaire, l'équation précédente devient

$$F(\omega) = [a \exp(-i\omega\tau) + a \exp(i\omega\tau) + (1-2a)] \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{LTF}}(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (\text{VI- 40})$$

soit finalement

$$F(\omega) = [(1-2a) + 2a \cos(\omega\tau)] F_{\text{LTF}}(\omega). \quad (\text{VI- 41})$$

Considérons deux jeux particuliers de pulsations Raman, les ensembles de pulsations maximisant et minimisant le terme d'interférence $2a \cos(\omega\tau)$. Les expressions de ces deux jeux de pulsations et des amplitudes d'excitations correspondantes sont déduites directement de l'équation (VI-41)

$$\cos(\omega_J \tau) = 1 \Rightarrow \omega_J = N \frac{2\pi}{\tau} \Rightarrow F(\omega_J) = F_{\text{LTF}}(\omega_J) \quad (\text{VI- 42})$$

$$\cos(\omega_J \tau) = -1 \Rightarrow \omega_J = \left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{2\pi}{\tau} \Rightarrow F(\omega_J) = (1-4a) F_{\text{LTF}}(\omega_J) \quad (\text{VI- 43})$$

Pour que l'ensemble des pulsations de transitions Raman associées aux J pairs (J impairs) vérifie au mieux l'équation (VI-42) (éq. (VI-43)), la valeur du délai entre les impulsions doit être :

$$\tau = \frac{1}{8B_0 c} \frac{(2J^*+2)}{(2J^*+3)} \quad (\text{VI-44})$$

Notons α , le facteur multiplicatif $(1-4a)$ apparaissant dans l'équation (VI- 43). Il est possible de choisir le rapport des intensités crêtes R en fonction du facteur multiplicatif désiré :

$$R = \frac{4}{1-\alpha} - 2. \quad (\text{VI-45})$$

L'évolution du facteur multiplicatif en fonction de R est donnée sur la figure 80.

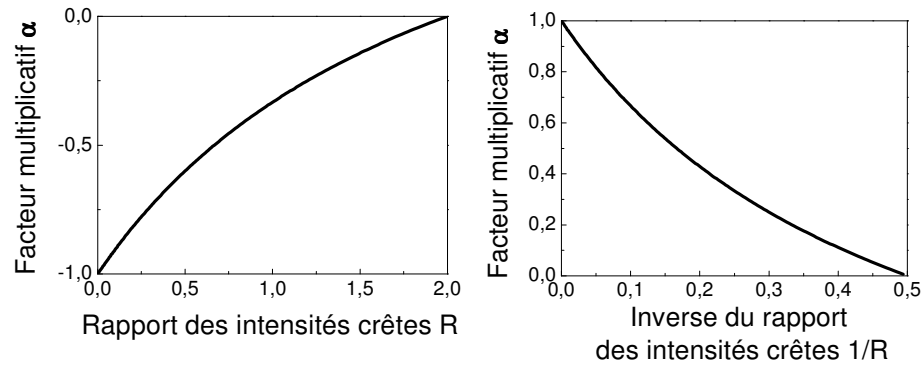


Figure 80 : Evolution du facteur multiplicatif α en fonction du rapport des intensités crêtes.

Par exemple, pour multiplier par un facteur $\alpha = -1/2$ les amplitudes d'excitation des modes Raman associés aux J pairs, la valeur de R doit être de 2/3 et le délai τ (avec $J^* = 8$) doit être de 2 ps (pour une température de 293 K) (figure 81).

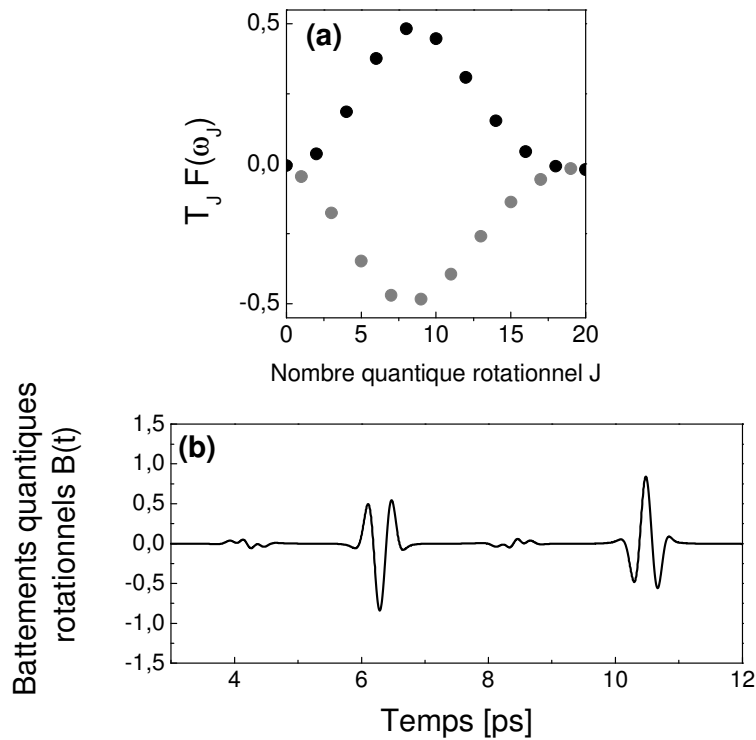


Figure 81 : (a) Distribution rotationnelle du paquet d'ondes crée par un train de trois impulsions ($R=2/3$; $\tau=2ps$). (b) Dynamique du paquet d'ondes généré par ce train.

VI.4. Contrôle de l'alignement moléculaire en régime de champ fort

VI.4.1. Modèle

VI.4.1.1. Dynamique d'une molécule soumise à une impulsion laser ultra-brève non résonnante

Considérons une molécule linéaire de Hamiltonien H_0 dans son état vibronique fondamental. Ce Hamiltonien H_0 peut être approximé à un rotateur de constante de rotation B_0 et de distorsion centrifuge D_0 :

$$H_0 = B_0 J^2 - D_0 J^4. \quad (\text{VI- 46})$$

Cette molécule est soumise à un champ laser pompe non résonnant polarisé linéairement

$$\vec{E}_{\text{pompe}}(t) = I^{1/2}_{\text{pompe}}(t) \cos(\omega t + \varphi(t)) \vec{e}_p, \quad (\text{VI- 47})$$

où $\vec{e}_p$, I_{pompe} , ω , et $\varphi(t)$ sont respectivement le vecteur de polarisation, l'intensité temporelle, la pulsation porteuse et la phase temporelle du champ. Le Hamiltonien effectif d'interaction s'écrit [94, 95]

$$H_{\text{eff}}(t) = H_0 - \vec{\mu}_p \cdot \vec{E}_{\text{pompe}}(t), \quad (\text{VI- 48})$$

où le moment dipolaire effectif est donné par

$$\vec{\mu}_p = \frac{1}{2} \vec{\alpha} \vec{E}_{\text{pompe}}(t), \quad (\text{VI- 49})$$

avec $\vec{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité. En utilisant l'approximation des hautes fréquences, le Hamiltonien effectif s'écrit [94, 96]

$$H_{\text{eff}}(t) = H_0 - \frac{1}{4} I_{\text{pompe}}(t) [(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}] \quad (\text{VI- 50})$$

où $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ sont respectivement les polarisabilités le long et perpendiculairement à l'axe de symétrie moléculaire, et θ l'angle entre l'axe de symétrie moléculaire et le vecteur de polarisation du champ pompe (figure 82). Il faut souligner que le Hamiltonien effectif dépend de l'intensité temporelle du champ pompe.

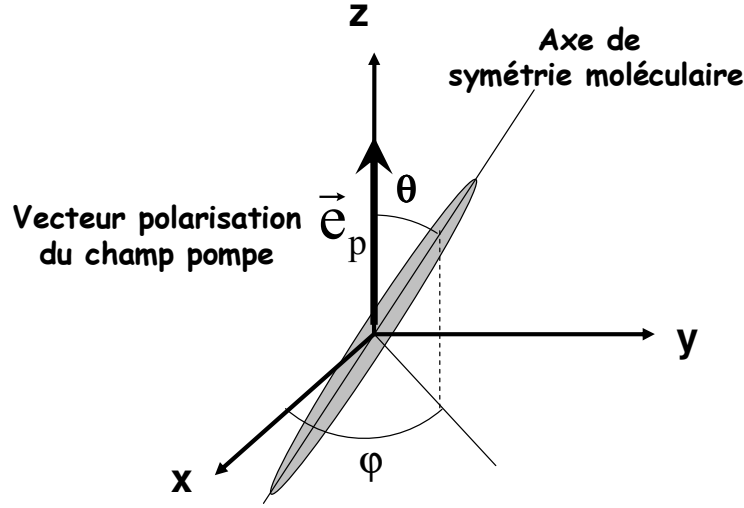


Figure 82 : Représentation de l'orientation de la molécule linéaire dans le repère du laboratoire. Le repère du laboratoire (x, y, z) est choisi pour qu'un de ses axes (ici l'axe z) corresponde au vecteur polarisation du champ pompe. L'alignement de la molécule vis-à-vis du vecteur polarisation est repéré par l'angle θ .

Considérons une molécule, initialement dans un état rotationnel pur, vecteur propre de H_0

$$|\phi_{J_0, M_0}(t = t_i)\rangle = |J_0, M_0\rangle, \quad (\text{VI- 51})$$

où J_0 et M_0 sont respectivement les nombres quantiques rotationnels et magnétiques initiaux. La dynamique de la molécule, pour l'ensemble des instants t où le champ laser pompe est allumé (i.e. $t \in [t_i, t_f]$, voir figure 83), est régie par l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour le Hamiltonien effectif

$$i\hbar \frac{d|\phi(t)\rangle}{dt} = H_{\text{eff}} |\phi(t)\rangle \quad (\text{VI- 52})$$

Cette équation n'ayant pas de solution analytique, une résolution numérique est réalisée. Le vecteur d'état de la molécule à l'instant $t=t_f$ (i.e. juste après l'extinction du champ pompe) est alors une combinaison linéaire des états propres de H_0

$$|\phi_{J_0, M_0}(t = t_f)\rangle = \sum_{J, M} C_{J, M}^{J_0, M_0} |J, M\rangle \quad (\text{VI- 53})$$

Cette superposition cohérente d'états rotationnels résulte d'une « cascade » de transitions Raman non résonnantes (figure 83). Puisque le champ laser pompe est

polarisé linéairement, le couplage ne dépend pas de l'angle azimutal φ (figure 82) et par conséquent le nombre quantique M_0 initial est conservé durant l'interaction avec la pompe ($\Delta M=0$). La sommation sur M de l'équation (VI- 53) peut ainsi être supprimée, conduisant à

$$|\phi_{J_0, M_0}(t = t_f)\rangle = \sum_J C_J^{J_0, M_0} |J, M_0\rangle \quad (\text{VI- 54})$$

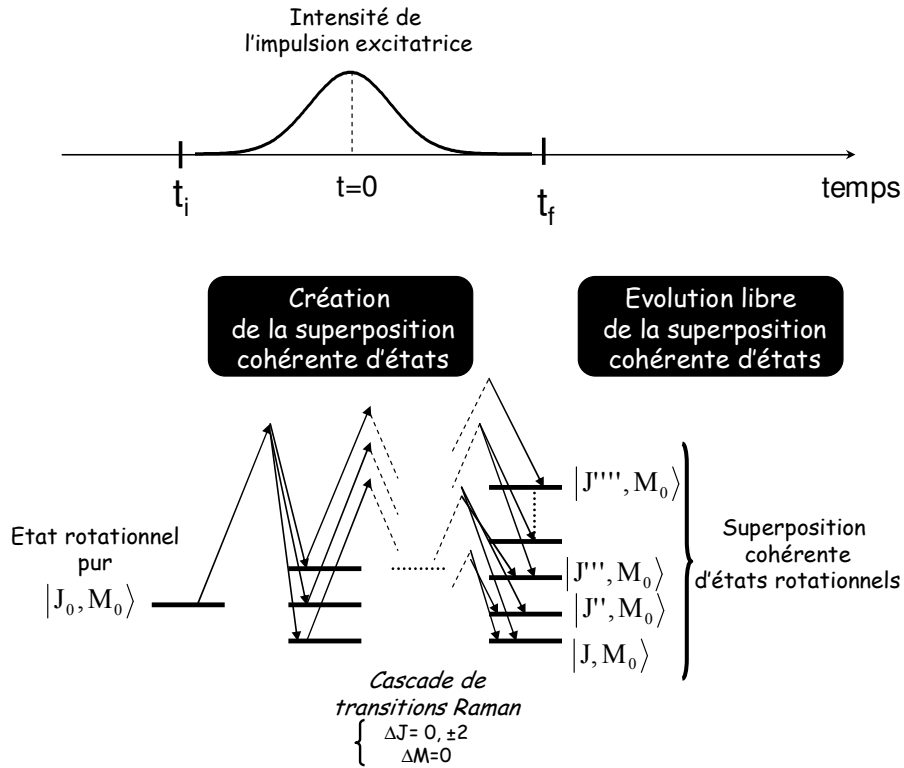


Figure 83 : Création d'une large superposition cohérente d'états rotationnels par une impulsion non résonnante de forte intensité.

Pour $t > t_f$, cette superposition cohérente d'états rotationnels évolue librement :

$$i\hbar \frac{\partial |\phi_{J_0, M_0}(t > t_f)\rangle}{\partial t} = H_0 |\phi_{J_0, M_0}(t > t_f)\rangle. \quad (\text{VI- 55})$$

Cette équation admet pour solution

$$|\phi_{J_0, M_0}(t > t_f)\rangle = \exp\left[\frac{-iH_0(t - t_f)}{\hbar}\right] |\phi_{J_0, M_0}(t = t_f)\rangle. \quad (\text{VI- 56})$$

Finalement, en combinant les équations (VI- 54) et (VI- 56), il vient

$$\left| \phi_{J_0, M_0} (t - t_f) \right\rangle = \sum_J \left| C_J^{J_0, M_0} \right| \exp[i \theta_J^{J_0, M_0}] \exp \left\{ \frac{-i(t - t_f) [B_0 J(J+1) - D_0 (J(J+1))^2]}{\hbar} \right\} \left| J, M_0 \right\rangle, \quad (\text{VI- 57})$$

avec

$$C_J^{J_0, M_0} = \left| C_J^{J_0, M_0} \right| \exp[i \theta_J^{J_0, M_0}]. \quad (\text{VI- 58})$$

VI.4.1.2. Quantité caractérisant l'alignement d'une molécule

Par définition, la quantité caractérisant l'alignement d'une molécule est la moyenne de l'observable $\cos^2 \theta$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0} (t) = \langle \phi_{J_0, M_0} (t) | \cos^2 \theta | \phi_{J_0, M_0} (t) \rangle \quad (\text{VI- 59})$$

Le Hamiltonien (VI-51) montre que les J peuplés sont soit pairs ou impairs suivant que respectivement le niveau initial J_0 soit pair ou impair.

En effet, seuls les éléments matriciels $\alpha_{J, M_0} = \langle J, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle$ et $\beta_{J, M_0} = \langle J+2, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle = \langle J-2, M_0 | \cos^2 \theta | J, M_0 \rangle$ sont non nuls.

L'alignement d'une molécule se mesure par

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0} (t) = \sum_J \alpha_{J, M_0} \left| C_J^{J_0, M_0} \right|^2 + 2 \sum_J \beta_{J, M_0} \left| C_J^{J_0, M_0} C_{J+2}^{J_0, M_0} \right| \cos(\omega_J t + \Delta \theta_J^{J_0, M_0}) \quad (\text{VI- 60})$$

avec

$$\Delta \theta_J^{J_0, M_0} = \theta_J^{J_0, M_0} - \theta_{J+2}^{J_0, M_0}. \quad (\text{VI-61})$$

et $\omega_J = 4\pi B_0 c (2J+3)$ (en négligeant la distorsion centrifuge).

Le premier terme de la somme est indépendant du temps et représente l'alignement permanent de la molécule.

VI.4.1.3. Quantité caractérisant l'alignement macroscopique d'un ensemble de molécules à l'équilibre thermodynamique

L'alignement d'un ensemble de molécules à l'équilibre thermodynamique est donné par [97]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) \quad (\text{VI- 62})$$

où ρ_{J_0} est le facteur de Boltzmann associé à chaque niveau J_0 initial.

Notons que,

- Pour $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = 1/3$, le milieu est *isotrope*.
- Pour des valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) > 1/3$, la distribution angulaire des molécules est confinée autour de l'axe de polarisation du champ exciteur. On parle alors d'*alignement*.
- Pour des valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle(t) < 1/3$, les molécules sont délocalisées angulairement au voisinage du plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du champ exciteur. On parle alors de *délocalisation planaire*.

VI.4.1.4. Technique de mesure de l'alignement moléculaire macroscopique

La plupart des mesures d'alignement moléculaire sont réalisées en fragmentant les molécules à l'aide d'impulsions laser, puis en imageant la distribution angulaire des fragments ioniques résultants [60, 98-103]. L'inconvénient majeur de ce type de mesure est son caractère non perturbatif et invasif. D'une part, l'impulsion sonde peut dans certain cas induire un alignement supplémentaire, et d'autre part, l'échantillon moléculaire sondé est partiellement détruit à l'issue du processus de mesure. Récemment, nous avons développé une technique alternative permettant de mesurer quantitativement l'alignement des molécules induit par laser. En effet, on peut montrer que la biréfringence de l'échantillon moléculaire est relié à $\cos^2 \theta$ [61]

$$\Delta n(t) \propto \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - 1/3. \quad (\text{VI- 63})$$

Par conséquent, la technique de polarisation présentée dans la première partie du chapitre, autorise une mesure quantitative de l'alignement moléculaire. Le signal de biréfringence est alors donné par l'expression suivante

$$I(\tau) \propto \left(\Lambda^2(t) \otimes \left| \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - 1/3 \right|^2 \right)_\tau. \quad (\text{VI- 64})$$

Il faut noter que la mesure de l'alignement est ici *perturbatif* et que l'alignement est globalement préservé à l'issue du processus de mesure.

VI.4.2. Contrôle de l'alignement moléculaire

VI.4.2.1. Extension de la stratégie de contrôle développée en champ faible

Avant de discuter de la stratégie de contrôle envisagée, il est nécessaire de commenter l'alignement dynamique produit par une impulsion limitée par transformée de Fourier.

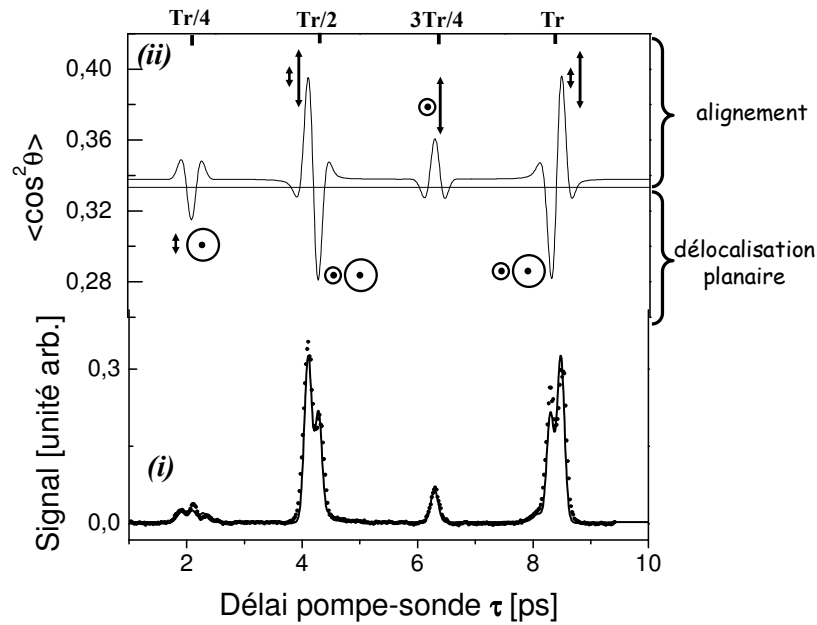


Figure 84 : Aligned nitrogen produced by a Fourier-limited pulse. (i) The signal of birefringence (circles pleins) is given as a function of the pump-probe delay τ . Numerical simulation (solid line). (ii) The corresponding value of $\langle \cos^2 \theta \rangle$ is given on the top graph. Alignment (↑) or planar delocalization (⊙) associated with the symmetric (J pairs) and antisymmetric (J impairs) wave packet is indicated with large and small symbols, respectively.

Sur la figure 84(i), est représenté le signal d'alignement de l'azote enregistré à température ambiante avec la technique de polarisation. La durée et l'intensité crête de l'impulsion sont respectivement de 100 fs et 25 TW/cm². Le signal expérimental est reproduit avec la simulation numérique de l'équation de Schrödinger à 297 K. L'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ associé est représentée sur la figure 84(ii). L'axe horizontal est décalé de 1/3 afin de souligner l'alignement permanent. Comme en champ faible, le signal de biréfringence présente des transitoires aux temps $nT_r/4$ ($n=1,2,\dots$). Durant chaque transitoire, l'alignement ($\langle \cos^2 \theta \rangle(t) > 1/3$) et la délocalisation planaire ($\langle \cos^2 \theta \rangle(t) < 1/3$) sont observées. Le signal non nul observé entre les transitoires résulte de l'alignement permanent.

Les transitoires apparaissant aux délais $\tau \approx (2n+1)T_r/4$ ($T_r/4$ et $3T_r/4$, sur la figure 84), sont observés uniquement pour des molécules possédant un centre de symétrie. Ceci peut être expliqué en analysant le Hamiltonien d'interaction. Celui-ci étant de parité paire, le paquet d'ondes rotationnel est composé de deux superpositions d'états de symétrie différente [104]. Les deux paquets d'ondes, symétrique et antisymétrique, sont associés respectivement aux J pairs et impairs. En raison de la statistique de spin nucléaire différente pour chaque symétrie⁵, les deux paquets d'ondes contribuent avec des poids différents au paquet d'ondes total. Aux temps $(2n+1)T_r/4$, les deux paquets d'ondes sont en opposition de phase ; l'un conduit à un alignement (indiqué par $\uparrow$ sur la figure 86), l'autre à une délocalisation planaire ($\odot$). Aux alentours des temps $2nT_r/4$, les deux paquets d'ondes sont pratiquement en phase conduisant d'abord à un alignement ($\tau < 2nT_r/4$) puis à une délocalisation planaire ($\tau > 2nT_r/4$), où inversement. Puisque la contribution du paquet d'ondes symétrique est environ deux fois plus importante que celle du paquet d'onde antisymétrique, une annulation partielle de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ apparaît à $(2n+1)T_r/4$, tandis que les deux contributions s'additionnent constructivement aux alentours de $2nT_r/4$.

⁵ Se reporter à l'étude menée en régime perturbatif.

Afin d'établir une comparaison entre les battements quantiques rotationnels obtenus en champ faible (éq. (VI-28)), et l'alignement moléculaire obtenu en champ fort, réécrivons l'alignement sous la forme :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = C_0 + \sum_J |a_J| \cos(\omega_J t + \phi_J) \quad (\text{VI- 65})$$

où $|a_J|$ et ϕ_J sont respectivement les amplitudes et les phases associés aux différentes pulsations Raman ω_J excitées par l'impulsion pompe, et $(C_0-1/3)$ l'alignement permanent.

Les phases ϕ_J et les amplitudes $|a_J|$ associées au paquet d'ondes généré en champ fort par l'impulsion limitée par transformée de Fourier (figure 84) sont données sur la figure 85 (cercles ouverts).

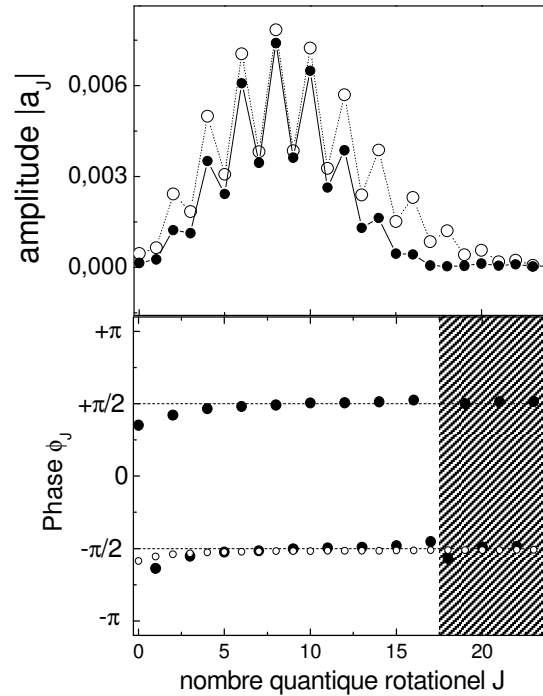


Figure 85 : Amplitude $|a_J|$ et phase ϕ_J des composantes de Fourier de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pour l'impulsion limitée par transformée de Fourier (cercles ouverts) et pour l'impulsion mise en forme (cercles pleins).

Il faut noter que les phases ϕ_J sont quasi-indépendantes de J , et qu'elles sont très proches de $-\pi/2$. Cette distribution de phase est comparable à celle obtenue en champ

faible pour une impulsion limitée par transformée de Fourier ($\phi_J = -\pi/2$, $\forall J$). Ce résultat indique que, dans le régime d'intensité où est menée l'expérience ($\sim 25 \text{ TW/cm}^2$), l'extension de la stratégie de contrôle développée en champ faible est envisageable.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons imprimé à l'impulsion pompe une phase spectrale périodique (voir figure 62), dont le motif élémentaire est un saut d'amplitude $\Theta = \pi$. La périodicité du motif est la même que celle utilisée lors des expériences menées en champ faible, $\Omega_m = 3.16 \times 10^{12} \text{ rad/s}$. Cette modulation devrait induire un déphasage de π entre les J pairs et les J impairs, tout en laissant intactes les amplitudes $|a_J|$.

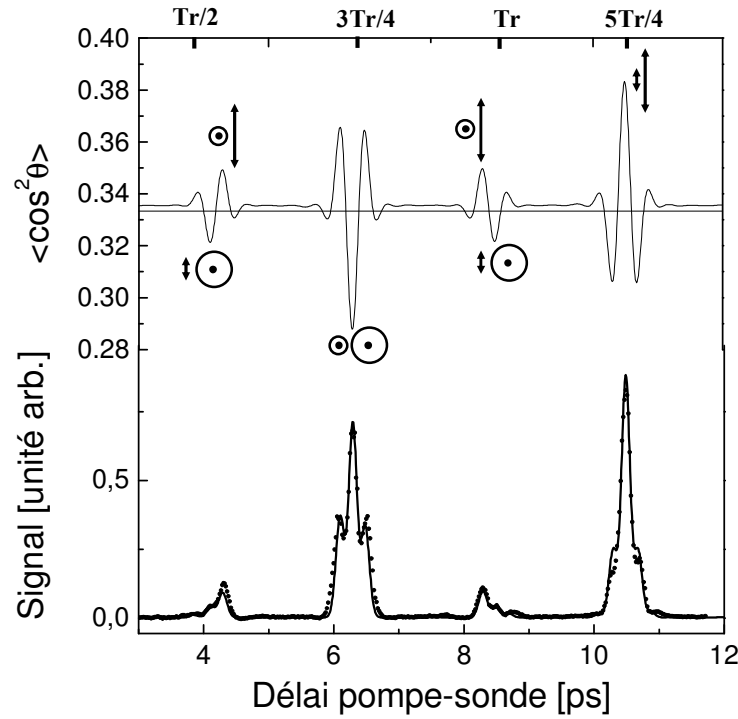


Figure 86 : Alignement de l'azote produit par une impulsion dont la phase spectrale est modulée par des sauts de phase périodique d'amplitude π . L'énergie de l'impulsion est la même que celle utilisée dans la figure 85. Le signal de biréfringence (cercles pleins) est donné en fonction de τ . Simulation numérique (ligne pleine). La valeur correspondante de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est donnée sur le graphique du haut. Alignement ($\uparrow$) ou délocalisation planaire ($\odot$) associé aux paquet d'ondes symétrique (J pairs) et antisymétrique (J impairs) est indiquée avec des symboles grands et petits, respectivement.

L'énergie de l'impulsion, après le dispositif de mise en forme, est la même que celle utilisée pour l'expérience de la figure 84. Le signal de biréfringence observé avec l'impulsion mise en forme est donné sur la figure 86.

Comparé avec l'expérience de la figure 84, la modulation de phase périodique induit une augmentation de l'alignement et de la délocalisation planaire aux temps $(2n+1)T_r/4$, conduisant à des transitoires de plus grande amplitude à $3T_r/4$ et $5T_r/4$. Les autres transitoires, observés à $T_r/2$ et T_r , sont quant à eux réduits. La simulation numérique montre un excellent accord avec l'expérience. Afin de confirmer l'effet attendu, i.e. que la modulation imprimée induit un déphasage de π dans l'excitation des J pairs comparée à celle obtenue pour l'impulsion limitée de Fourier, les phases ϕ_J sont calculées sur la figure 85 (cercles noirs). La phase alterne entre $\sim +\pi/2$ (J pairs) et $\sim -\pi/2$ (J impairs) jusqu'à $J=17$. Les amplitudes $|a_J|$ (cercles noirs) sont quasi-inchangées vis-à-vis de celles obtenues pour l'impulsion limitée par transformée de Fourier (cercles blancs). En conséquence, les paquets d'ondes des deux symétries sont en phase à $(2n+1)T_r/4$ et en opposition de phase à $2nT_r/4$. A $3T_r/4$, les deux distributions rotationnelles produisent une délocalisation planaire ($\odot\odot$) avec $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.29$, tandis qu'à $5T_r/4$ (une réplique de $T_r/4$), elles tendent à augmenter l'alignement ($\uparrow\downarrow$) avec $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.38$. Ces valeurs sont à comparer respectivement à 0.31 ($T_r/4, \uparrow\downarrow\odot$) et 0.36 ($3T_r/4, \odot\downarrow$) obtenues sans mise en forme (figure 84).

Notons qu'une modulation périodique de saut d'amplitude π , avec une période Ω_m ajustée pour moduler uniquement la distribution d'états des J impairs⁶, résulte en un renforcement de l'alignement ($3T_r/4$) et de la délocalisation planaire ($5T_r/4$). Nous soulignons ici une application attractive de la modulation de phase, agissant en fait comme un *commutateur* vis-à-vis de la distribution angulaire. Chaque transitoire est commuté entre alignement et délocalisation planaire, lors du changement de période Ω_m . Puisque le modulateur de phase peut être reprogrammé toutes les 500 ms, cela offre

⁶ Pour nos conditions expérimentales $\Omega_m = 2.83 \times 10^{12}$ rad/s.

la possibilité d'alterner l'orientation de l'axe des molécules entre les points de mesures. Ce commutateur présente par conséquent un intérêt majeur pour les études portant sur l'influence de l'orientation des molécules dans les interactions lasers (génération de hautes harmoniques [62], ionisation en champ fort [5], ...).

Bien que les résultats montrent que nous obtenons une augmentation de l'alignement (de la délocalisation planaire) à des instants spécifiques de l'évolution du système, le maximum global (minimum) du $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est plus grand (faible) qu'avec l'impulsion limitée par transformée de Fourier ; $0.281 < \langle \cos^2 \theta \rangle < 0.396$, pour l'impulsion limitée par transformée de Fourier contre $0.288 < \langle \cos^2 \theta \rangle < 0.383$, pour l'impulsion mise en forme. Par conséquent, le processus d'alignement n'est pas *optimisé* [105, 106], mais plutôt *contrôlé* à des instants particuliers.

Dans le domaine temporel, la modulation de phase imprimée conduit principalement à une série de deux impulsions séparée de $2 \times 2\pi/\Omega_m \approx 4$ ps. A énergie constante, l'intensité crête par impulsion dans l'expérience de la figure 86 est donc réduite d'environ un facteur 2 comparée à celle utilisée dans la figure 84. Le même degré d'alignement est pourtant produit durant une période T_r dans chacune des expériences. C'est l'un des bénéfices de l'utilisation de trains d'impulsions [107] pour lesquels le processus d'ionisation est réduit comparé à une seule impulsion de même énergie.

VI.4.2.2. Extinction de l'alignement moléculaire

Nous démontrons ici la possibilité d'éteindre quasi-complètement l'alignement moléculaire à l'aide d'une bi-impulsion. Expérimentalement, la bi-impulsion est générée à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zender. Les deux impulsions sont séparées d'un délai de $T_r/2=4.2$ ps et possèdent chacune une intensité crête de $25\text{TW}/\text{cm}^2$. Les transitoires sont réduits de ~ 85 % après l'application de la seconde impulsion (figure 87). Cet effet est qualitativement similaire à celui prédit théoriquement dans la référence [108] pour O_2 pour des conditions expérimentales différentes. Notons que la double impulsion peut être générée en imprimant un saut de

phase périodique d'amplitude π , dont la période est ajustée à $\Omega_m = 16\pi B_0 c = 3 \times 10^{12} \text{ rad/s}$. Après le *commutateur* présenté dans le paragraphe précédent, nous présentons donc ici un *interrupteur* capable d'éteindre l'alignement moléculaire.

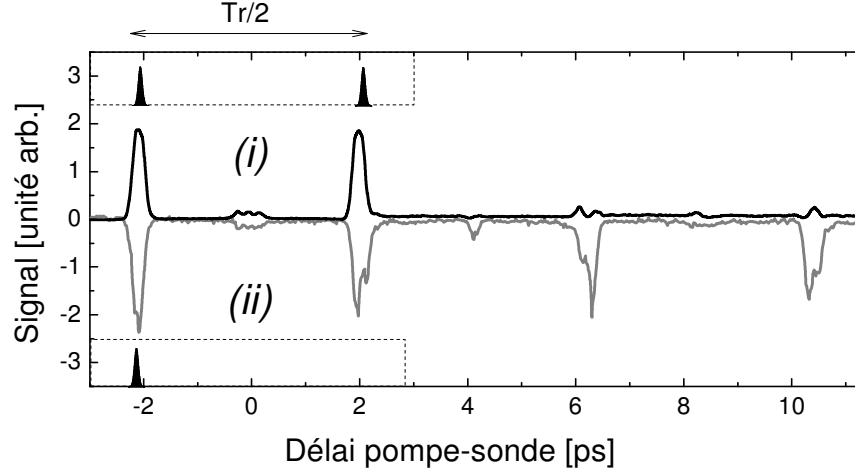


Figure 87 : Extinction de l'alignement moléculaire. **(i)** Trace RIPS résultant de l'excitation par deux impulsions de même intensité crête ($I=25 \text{ TW/cm}^2$), séparées de $\text{Tr}/2=4.2 \text{ ps}$. L'occurrence de chaque impulsion est indiquée dans le cadre en trait pointillé. **(ii)** Trace RIPS (inversée) résultant de l'excitation par une seule impulsion ($I=25 \text{ TW/cm}^2$).

VI.5. Conclusion

Le contrôle de la dynamique rotationnelle de molécules par impulsions laser ultra-brèves mises en forme a été réalisé. Le paquet d'ondes est initié par excitation Raman non résonante dans l'état vibronique de base de la molécule d'azote. L'impulsion excitatrice est mise en forme par modulation de la phase spectrale à l'aide d'un modulateur spatiale de lumière. Contrairement aux recherches basées sur des schémas de contrôle en boucle fermée, nous avons opté pour une modulation de phase périodique bien définie (contrôle en boucle ouverte). L'approche choisie pour déterminer la période de modulation de la phase, basée sur l'analyse du champ spectral de second ordre (régime perturbatif), est décrite en détail. L'excitation relative entre les composantes rotationnelles paires et impaires du paquet d'ondes est contrôlée finement

en régime de champ faible. Une analyse temporelle vient éclairer sous un autre angle les résultats obtenus.

Une extension de la stratégie de contrôle au régime de champ fort, nous a permis de contrôler la dynamique de l'alignement moléculaire. Nous avons démontré la possibilité de réaliser un *commutateur* et un *interrupteur* vis-à-vis de la distribution angulaire de l'axe des molécules simplement en ajustant la période de modulation de la phase spectrale [109].

La manipulation de paquets d'ondes rotationnels ouvre également des perspectives intéressantes dans le domaine du diagnostic optique. Les techniques de spectroscopie résolue en temps, telles que le CARS ou le RIPS, ont été utilisées [58, 59] pour déterminer la température ou la concentration de molécules en phase gazeuse. Les mesures de thermométrie sont basées, par exemple, sur le fait que la forme des transitoires dépend de la température (figure 71). Cependant, la sensibilité de la forme des transitoires n'est souvent effective que sur un domaine limité de températures et tend à décroître aux hautes températures [110]. En modulant de manière adaptée le champ électrique pompe, il est alors possible d'obtenir des transitoires beaucoup plus sensible à la température, améliorant ainsi la précision des mesures.

Annexe A : Compléments du chapitre VI

Cette annexe présente des résultats expérimentaux réalisés en champ faible, complémentaires de ceux réalisés dans la section VI-3.2.3 du chapitre VI.

A.1. Génération d'un paquet d'ondes de parité donnée

En appliquant la modulation de phase périodique de la figure 62, il est possible d'annuler l'excitation de l'ensemble des J pairs. Cet effet est réalisé en ajustant l'amplitude des sauts de phase à $\Theta \sim \pi/2$ ($\Theta = 1.11(\pi/2)$ précisément). Dans ce cas, les transitoires sont d'égales amplitudes (figure 88(a)).

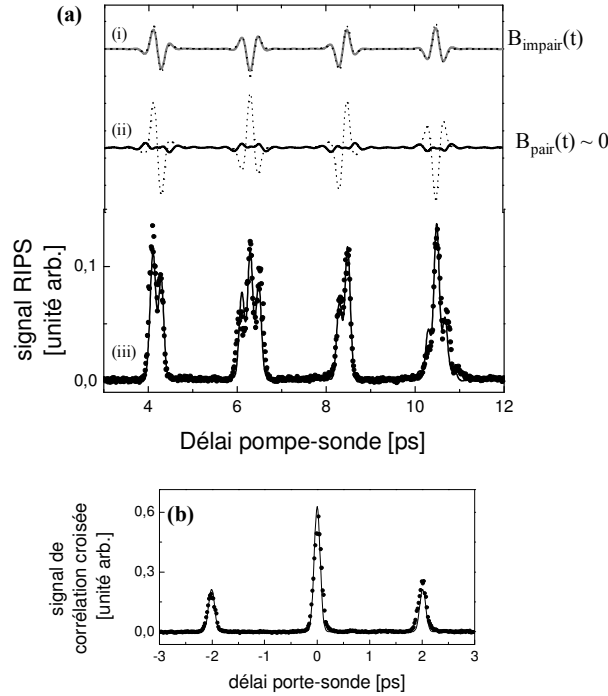


Figure 88 : (a) (i) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J impairs calculée à partir de l'équation (VI- 33). (ii) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J pairs calculée à partir de l'équation (VI- 32) pour l'impulsion modulée (ligne pleine) et pour l'impulsion LTF (ligne en pointillés). (iii) Trace RIPS. Mesures (cercles), ligne pleine (calcul). (b) Trace de corrélation croisée de l'impulsion pompe composée de trois impulsions. Mesures (cercles), calcul (ligne pleine).

L'efficacité de l'annulation peut être visualisée sur les courbes (ii) de la figure 88(a), où l'évolution des battements quantiques associés aux J pairs ($B_{\text{pair}}(t)$) est tracée pour une impulsion LTF (ligne pointillée) et pour l'impulsion modulée (ligne pleine). La

structure temporelle du train d'impulsion induit par la modulation est donnée sur la trace de corrélation croisée (figure 88(b)).

A.2. Modification de la périodicité du paquet d'ondes

En appliquant une modulation spectrale périodique d'amplitude $\pi/3$ (figure 62), ($\Theta=1.18(\pi/3)$ précisément), l'excitation des composantes impaires du paquet d'ondes sont multipliées par un facteur $1/2$.

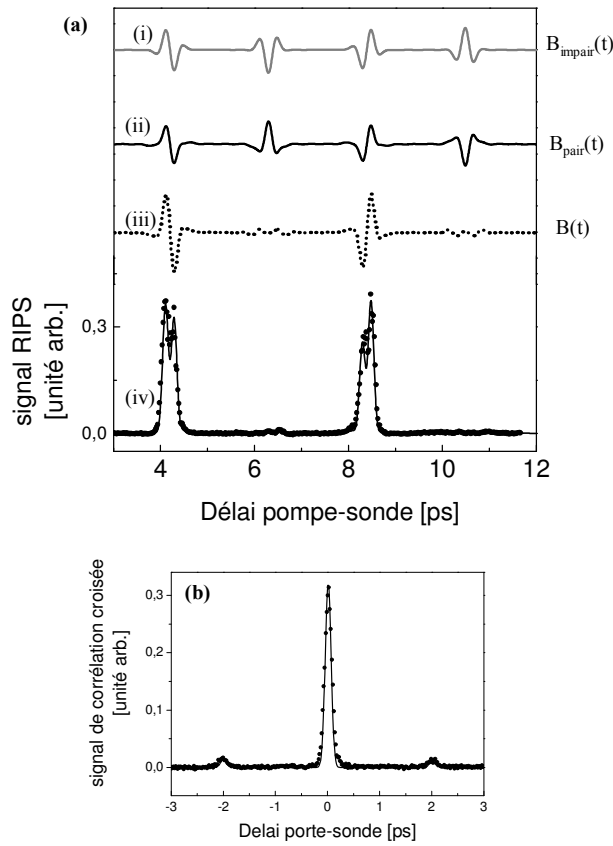


Figure 89 : (a) (i) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J impairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 33). (ii) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J pairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 32). (iii) Somme totale des battements quantiques rotationnels. (b) Trace de corrélation croisée de l'impulsion pompe. Mesures (cercles), calcul (ligne pleine).

Ceci conduit à la suppression des transitoires centrés aux temps $3Tr/4$ et $5Tr/4$ (figure 89). Rappelons que l'application d'une phase d'amplitude $2\pi/3$ entraîne la suppression des transitoires centrés en $Tr/2$ et Tr (figure 74). La périodicité du paquet d'ondes est dans les deux cas modifiée.

A.3. Rephasage du paquet d'ondes

Nous présentons ici l'évolution du paquet d'ondes généré par une impulsion dont la phase est modulée périodiquement par des sauts d'amplitude π (figure 90). Les résultats obtenus ici, peuvent être compris au travers de l'analyse donnée pour la même expérience, mais réalisée en champ fort (paragraphe VI.4.2).

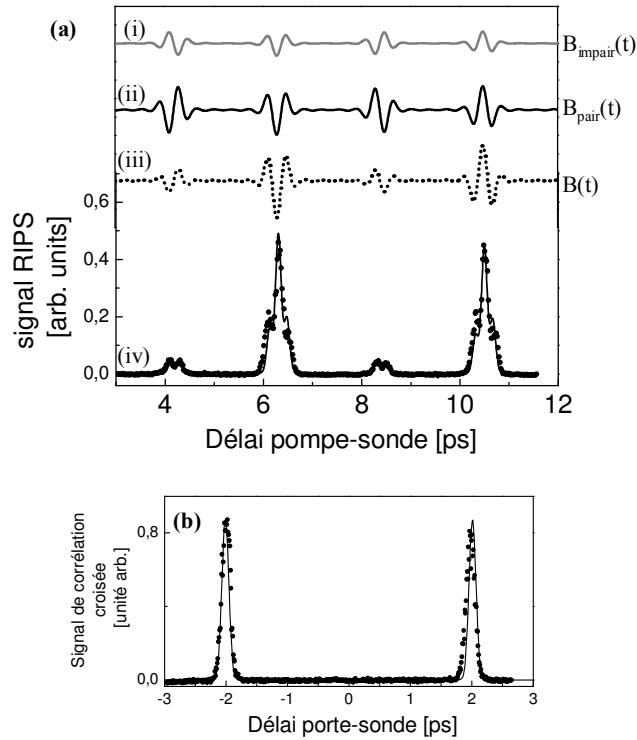


Figure 90 : (a) (i) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J impairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 33). (ii) Somme des battements quantiques rotationnels associés aux niveaux J pairs. La trace a été calculée à partir de l'équation (VI- 32). (iii) Somme totale des battements quantiques rotationnels. (b) Trace de corrélation croisée de l'impulsion pompe. Mesures (cercles), calcul (ligne pleine).

Chapitre VII - Conclusion *générale*

Ce manuscrit présente différentes études s'inscrivant dans la thématique du contrôle cohérent. Nous avons établi, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, la possibilité de manipuler finement la dynamique rotationnelle de molécules linéaires (chapitre VI). Afin d'opérer cette manipulation, les impulsions ultra-brèves (chapitre II), véritables « pinces » optiques, ont aussi bien dues être façonnées (chapitre IV) que caractérisées (chapitre II). Les principaux résultats obtenus sont synthétisés ci-dessous.

Nous avons présenté le dispositif de mise en forme d'impulsions ultra-brèves développé au laboratoire (chapitre IV). Le principe du dispositif, sa mise en place pratique, ainsi que les étapes menant à une programmation contrôlée de la phase spectrale ont été décrits de manière détaillée. Subséquemment, ce dispositif a été employé pour produire des trains et des doublets d'impulsions ultra-brèves verrouillés en phase (chapitre V). Les implications de ce type d'impulsions dans le domaine du contrôle cohérent sont considérables. Des doublets d'impulsions d'intensités relatives ajustables ont été générés à l'aide de modulations de type saut de phase. L'emploi de phases spectrales triangulaires nous a permis d'obtenir des doublets d'impulsions de séparation temporelle et d'intensité relative contrôlable indépendamment. Des trains d'impulsions avec un taux de répétition variable ont été créés au travers de modulation de phase sinusoïdale. Toutes les impulsions créées ont été caractérisées à l'aide du dispositif d'interférométrie à décalage spectral (SPIDER) présenté dans le chapitre II. Une analyse complète dans le domaine temporel a été déployée pour tous les types de modulations explorés.

La dynamique rotationnelle de molécules linéaires a été contrôlée à l'aide d'impulsions laser ultra-brèves mises en forme (chapitre VI), le paquet d'ondes rotationnel étant initié par excitation Raman non résonante dans l'état vibronique de base de la molécule linéaire d'azote (N_2). L'impulsion excitatrice a été mise en forme par modulation de la phase spectrale. Contrairement aux études menées à l'aide de schémas de contrôle en boucle fermée, nous avons opté pour une modulation de phase périodique bien définie (contrôle en boucle ouverte). L'approche choisie pour déterminer la période de modulation de la phase, basée sur l'analyse du champ spectral de second ordre (régime perturbatif), a été décrite en détail. L'excitation relative entre les composantes rotationnelles paires et impaires du paquet d'ondes a été contrôlée finement en régime de champ faible. Une analyse temporelle venant éclairer sous un angle différent les résultats expérimentaux obtenus a été développée. Une extension de la stratégie de contrôle au régime de champ fort nous a permis de contrôler, pour la première fois à l'aide d'un modulateur spatial de lumière, la dynamique de l'alignement moléculaire. Nous avons ainsi démontré la possibilité de réaliser un *commutateur* et un *interrupteur* vis-à-vis de la distribution angulaire de l'axe des molécules, simplement en ajustant la période de modulation de la phase spectrale. Ces fonctionnalités ouvrent des perspectives intéressantes dans nombres domaines d'applications des molécules alignées.

Nous avons également démontré que le SPIDER, initialement voué au diagnostic complet d'impulsions en sortie de chaînes lasers femtosecondes, autorisait la mesure d'indices optiques non-linéaires (chapitre III). Expérimentalement, cette technique a été employée pour obtenir les indices non-linéaires de deux matériaux de référence, le CS_2 et le toluène. Le bon accord observé avec des mesures réalisées parallèlement par la méthode commune Z-scan, nous a permis de valider la justesse de notre méthode. Comparativement à la plupart des méthodes de mesure d'indice non-linéaire, l'utilisation du dispositif SPIDER présente l'avantage de pouvoir réaliser des mesures en « mono-coup » (analyse d'un seul tir laser) et éventuellement résolues spatialement.

Bibliographie

1. Felker. P.M. and Zewail A.H., *Femtosecond Chemistry*, ed. J.M.a.L.W.V. (Weinheim).1995
2. *Sciences aux temps ultracourts : De l'attoseconde aux petawatts*. Rapports sur la science et la technologie n° 9, Tec&Doc ed.2000
3. Weiner A.M., "*Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*", Review of Scientific Instruments, **71**, 1929, (2000).
4. Stapelfeldt H. and Seideman T., "*Colloquium: aligning molecules with strong laser pulses*", Reviews of Modern Physics, **75**, 543, (2003).
5. Litvinyuk I.V., Lee K.F., Dooley P.W., Rayner D.M., Villeneuve D.M., and Corkum P.B., "*Alignment-dependent strong field ionization of molecules*", Physical Review Letters, **90**, 233003, (2003).
6. Bartels R.A., Weinacht T.C., Wagner N., Baertschy M., Greene C.H., Murnane M.M., and Kapteyn H.C., "*Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets*", Physical Review Letters, **88**, 013903, (2002).
7. Trebino R., DeLong K.W., Fittinghoff D.N., Sweetser J.N., Krumbugel M.A., Richman B.A., and Kane D.J., "*Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating*", Review of Scientific Instruments, **68**, 3277, (1997).
8. Kane D.J. and Trebino R., "*Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **29**, 571, (1993).
9. DeLong K.W., Trebino R., Hunter J., and White W.E., "*Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation*", Journal of the Optical Society of America B, **11**, 2206, (1994).
10. Iaconis C. and Walmsley I.A., "*Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*", Optics Letters, **23**, 792, (1998).
11. Iaconis C. and Walmsley I.A., "*Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **35**, 501, (1999).
12. Takeda M., Ina H., and Kobayashi S., "*Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry*", Journal of the Optical Society of America, **72**, 156, (1982).
13. Strickland D. and Mourou G., "*Compression of amplified chirped optical pulses*", Optics Communications, **56**, 219, (1985).

14. Gallmann L., Steimeyer G., Sutter D.H., Rupp T., Iaconis C., Walmsley I.A., and Keller U., "*Spatially resolved amplitude and phase characterization of femtosecond optical pulses*", Optics Letters, **26**, 96, (2001).
15. Siegman A.E., *Lasers*, ed. M.V. University Science Books, CA, 1986
16. Sheik B.M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., and Van S.E.W., "*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **26**, 760, (1990).
17. Couris S., Renard M., Faucher O., Lavorel B., Chaux R., Koudoumas E., and Michaut X., "*An experimental investigation of the nonlinear refractive index n_2 of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques*", Chemical Physics Letters, **369**, 318, (2003).
18. Stern M., Heritage J.P., and Chase E.W., "*Grating compensation of third-order fiber dispersion*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **28**, 2742, (1992).
19. Martinez O.E., "*Matrix formalism for pulse compressors*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **24**, 2530, (1988).
20. Martinez O.E., "*3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: application to fiber compensation in 1.3-1.6 μ m region*", IEEE Journal of Quantum Electronics, **23**, 59, (1987).
21. Weiner A.M., Heritage J.P., and Salehi J.A., "*Encoding and decoding of femtosecond pulses*", Optics Letters, **13**, 300, (1988).
22. Weiner A.M., Heritage J.P., and Kirschner E.M., "*High-resolution femtosecond pulse shaping*", Journal of the Optical Society of America B, **5**, 1563, (1988).
23. Kwong K.F., Yankelevich D., Chu K.C., Heritage J.P., and Dienes A., "*400-Hz mechanical scanning optical delay line*", Optics Letters, **18**, 558, (1993).
24. Tearney G.J., Bouma B.E., and Fujimoto J.G., "*High-speed phase- and group-delay scanning with a grating-based phase control delay line*", Optics Letters, **22**, 1811, (1997).
25. Zeek E., Maginnis K., Backus S., Russek U., Murnane M., Mourou G., Kapteyn H., and Vdovin G., "*Pulse compression by use of deformable mirrors*", Optics Letters, **24**, 493, (1999).
26. Garduno M.J., Greenaway A.H., and Reid D.T., "*Designer femtosecond pulses using adaptive optics*", Optics Express, **11**, 2030, (2003).

27. Baum P., Lochbrunner S., Gallmann L., Steinmeyer G., Keller U., and Riedle E., *"Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor"*, Applied Physics B, **74**, 219, (2002).
28. Hacker M., Stobrawa G., Sauerbrey R., Buckup T., Motzkus M., Wildenhain M., and Gehner A., *"Micromirror SLM for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet"*, Applied Physics B, **76**, 711, (2003).
29. Radzewicz C., Wasylczyk P., Wasilewski W., and Krasinski J.S., *"Piezo-driven deformable mirror for femtosecond pulse shaping"*, Optics Letters, **29**, 177, (2004).
30. Dugan M.A., Tull J.X., and Warren W.S., *"High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses"*, Journal of the Optical Society of America B, **14**, 2348, (1997).
31. Fetterman M.R., Goswami D., Keusters D., Yang W., Rhee J.K., and Warren S., *"Ultrafast pulse shaping: amplification and characterization"*, Optics Express, **3**, 366, (1998).
32. Hillegas C.W., Tull J.X., Goswami D., Strickland D., and Warren W.S., *"Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses"*, Optics Letters, **19**, 737, (1994).
33. Weiner A.M., Leaird D.E., Patel J.S., and Wullert J.R., II, *"Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid crystal phase modulator"*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **28**, 908, (1992).
34. Meshulach D. and Silberberg Y., *"Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse"*, Nature, **396**, 239, (1998).
35. Hornung T., Meier R., Zeidler D., Kompa K.L., Proch D., and Motzkus M., *"Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback"*, Applied Physics B Lasers and Optics, **71**, 277-284, (2000).
36. Hornung T., Meier R., and Motzkus M., *"Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain"*, Chemical Physics Letters, **326**, 445-453, (2000).
37. Hornung T., Meier R., de Vivie Riedle R., and Motzkus M., *"Coherent control of the molecular four-wave-mixing response by phase and amplitude shaped pulses"*, Chemical Physics, **267**, 261-276, (2001).
38. Renard M., Hertz E., Lavorel B., and Faucher O., *"Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses"*, Physical Review A, **69**, 43401, (2004).

39. Messner C., Sailer M., Kostner H., and Hoepfel R.A., "*Coherent generation of tunable, narrow-band THz radiation by optical rectification of femtosecond pulse trains*", Applied Physics B, **64**, 619, (1997).
40. Meshulach D. and Silberberg Y., "*Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses*", Physical Review A, **60**, 1287, (1999).
41. Weiner A.M., Heritage J.P., Hawkins R.J., Thurston R.N., Kirschner E.M., Leaird D.E., and Tomlinson W.J., "*Experimental observation of the fundamental dark soliton in optical fibers*", Physical Review Letters, **61**, 2445, (1988).
42. Yakovlev Y.V., Bardeen C.J., Jianwe C., Jianshu C., and Wilson K.R., "*Chirped pulse enhancement of multiphoton absorption in molecular iodine*", Journal of Chemical Physics, **108**, 2309, (1998).
43. Siders C.W., Siders J.L.W., Taylor A.J., Sang G.P., and Weiner A.M., "*Efficient high-energy pulse-train generation using a 2nd-pulse Michelson interferometer*", Applied Optics, **37**, 5302, (1998).
44. Chen C., Yin Y., and Elliot D.S., "*Interference between optical transitions*", Physical Review Letters, **64**, 507, (1990).
45. Shapiro M., Hepburn J.W., and Brumer P., "*Simplified laser control of unimolecular reactions: simultaneous (ω_1 , ω_2) excitation*", Chemical Physics Letters, **149**, 451, (1988).
46. Xenakis D., Karapanagioti N.E., Faucher O., Hertz E., and Charalambidis D., "*Observation of field phase dependent autoionization*", Journal of Physics B, **32**, 341, (1999).
47. Sheehy B., Walker B., and DiMauro L.F., "*Phase control in the two-color photodissociation of HD⁺*", Physical Review Letters, **74**, 4799, (1995).
48. Zhu L., Kleiman V., Li X., Lu S.P., Trentelman K., and Gordon R.J., "*Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI*", Science, **270**, 77-80, (1995).
49. Peirce A.P., Dahleh M.A., and Rabitz H., "*Optimal control of quantum-mechanical systems: existence, numerical approximation, and applications*", Physical Review A, **37**, 4950, (1988).
50. Pastirk I., Brown E.J., Qingguo Z., and Dantus M., "*Quantum control of the yield of a chemical reaction*", Journal of Chemical Physics, **108**, 4375, (1998).
51. Broers B., Boordam L.D., and van Linden van den Heuvell H.B., "*Diffraction and focusing of spectral energy in multiphoton processes*", Physical Review A, **46**, 2749, (1992).

52. Degert J., Wohlleben W., Chatel B., Motzkus M., and Girard B., *"Realization of a time-domain Fresnel lens with coherent control"*, Physical Review Letters, **89**, 203003, (2002).
53. Judson R.S. and Rabitz H., *"Teaching lasers to control molecules"*, Physical Review Letters, **68**, 1500, (1992).
54. Bardeen C.J., Yakovlev V.V., Wilson K.R., Carpenter S.D., Weber P.M., and Warren W.S., *"Feedback quantum control of molecular electronic population transfer"*, Chemical Physics Letters, **280**, 151, (1997).
55. Brixner T., Damrauer N.H., Niklaus P., and Gerber G., *"Photoselective adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase"*, Nature, **414**, 57, (2001).
56. Levis R.J., Menkir G.M., and Rabitz H., *"Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses"*, Science, **292**, 709, (2001).
57. Bartels R., Backus S., Zeek E., Misoguti L., Vdovin G., Christov I.P., Murnane M.M., and Kapteyn H.C., *"Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays"*, Nature, **406**, 164, (2000).
58. Hertz E., Lavorel B., Faucher O., and Chaux R., *"Femtosecond polarization spectroscopy in molecular gas mixtures: Macroscopic interference and concentration measurements"*, Journal of Chemical Physics, **113**, (2000).
59. Lang T., Motzkus M., Frey H.M., and Beaud P., *"High resolution femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering: Determination of rotational constants, molecular anharmonicity, collisional line shifts, and temperature"*, Journal of Chemical Physics, **115**, 5418, (2001).
60. Rosca P.F. and Vrakking M.J.J., *"Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 "*, Physical Review Letters, **87**, 153902, (2001).
61. Renard V., Renard M., Guerin S., Pashayan Y.T., Lavorel B., Faucher O., and Jauslin H.R., *"Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique"*, Physical Review Letters, **90**, 153601, (2003).
62. Velotta R., Hay N., Mason M.B., Castillejo M., and Marangos J.P., *"High-order harmonic generation in aligned molecules"*, Physical Review Letters, **87**, 183901/1, (2001).
63. de Nalda R., Heesel E., Lein M., Hay N., Velotta R., Springate E., Castillejo M., and Marangos J.P., *"Role of orbital symmetry in high-order harmonic generation from aligned molecules"*, Physical Review A, **69**, 31804, (2004).

64. Wittmann M., Nazarkin A., and Korn G., *"fs-pulse synthesis using phase modulation by impulsively excited molecular vibrations"*, Physical Review Letters, **84**, 5508, (2000).
65. Wittmann M., Nazarkin A., and Korn G., *"Synthesis of periodic femtosecond pulse trains in the ultraviolet by phase-locked Raman sideband generation"*, Optics Letters, **26**, 298-300, (2001).
66. Zhavoronkov N. and Korn G., *"Generation of single intense short optical pulses by ultrafast molecular phase modulation"*, Physical Review Letters, **88**, 203901, (2002).
67. Sokolov A.V., Walker D.R., Yavuz D.D., Yin G.Y., and Harris S.E., *"Raman generation by phased and antiphased molecular states"*, Physical Review Letters, **85**, 562-565, (2000).
68. Sokolov A.V., Walker D.R., Yavuz D.D., Yin G.Y., and Harris S.E., *"Femtosecond light source for phase-controlled multiphoton ionization - art. no. 033402"*, Physical Review Letters, **87**, 033402-NIL_44, (2001).
69. Kalosha V., Spanner M., Herrmann J., and Ivanov M., *"Generation of single dispersion precompensated 1 fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated Raman scattering"*, Physical Review Letters, **88**, 103901, (2002).
70. Spanner M. and Ivanov M.Y., *"Optimal generation of single-dispersion precompensated 1-fs pulses by molecular phase modulation"*, Optics Letters, **28**, 576, (2003).
71. Bartels R.A., Wagner N.L., Baertschy M.D., Wyss J., Murnane M.M., and Kapteyn H.C., *"Phase-matching conditions for nonlinear frequency conversion by use of aligned molecular gases"*, Optics Letters, **28**, 346, (2003).
72. Weinacht T.C., White J.L., and Bucksbaum P.H., *"Toward Strong Field Mode-Selective Chemistry"*, Journal of Physical Chemistry A, **103**, 10166, (1999).
73. Weinacht T.C., Bartels R., Backus S., Bucksbaum P.H., Pearson B., Geremia J.M., Rabitz H., Kapteyn H.C., and Murnane M.M., *"Coherent learning control of vibrational motion in room temperature molecular gases"*, Chemical Physics Letters, **344**, 333, (2001).
74. Zeidler D., Frey S., Wohlleben W., Motzkus M., Busch F., Chen T., Kiefer W., and Materny A., *"Optimal control of ground-state dynamics in polymers"*, Journal of Chemical Physics, **116**, 5231, (2002).
75. Underwood J.G., Spanner M., Ivanov M.Y., Mottershead J., Sussman B.J., and Stolow A., *"Switched wave packets: a route to nonperturbative quantum control"*, Physical Review Letters, **90**, 223001, (2003).

76. Karczmarek J., Wright J., Corkum P., and Ivanov M., "*Optical centrifuge for molecules*", Physical Review Letters, **82**, 3420, (1999).
77. Villeneuve D.M., Aseyev S.A., Dietrich P., Spanner M., Ivanov M.Y., and Corkum P.B., "*Forced molecular rotation in an optical centrifuge*", Physical Review Letters, **85**, 542, (2000).
78. Dudovich N., Oron B., and Silberberg Y., "*Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy*", Nature, **418**, 512, (2002).
79. Tannor D.J. and Rice S.A., "*Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*", Journal of Chemical Physics, **83**, 5013, (1985).
80. Pinkas I., Knopp G., and Prior Y., "*Preparation and monitoring of high-ground-state vibrational wavepackets by femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering*", Journal of Chemical Physics, **115**, 236, (2001).
81. Faeder J., Pinkas I., Knopp G., Prior Y., and Tannor D.J., "*Vibrational polarization beats in femtosecond coherent anti-Stokes Raman spectroscopy: A signature of dissociative pump-dump-pump wave packet dynamics*", Journal of Chemical Physics, **115**, 8440, (2001).
82. Hacker M., Netz R., Roth M., Stobrawa G., Feurer T., and Sauerbrey R., "*Frequency doubling of phase-modulated, ultrashort laser pulses*", Applied Physics B Lasers and Optics, **73**, 273-277, (2001).
83. Zheng Z. and Weiner A.M., "*Coherent control of second harmonic generation using spectrally phase coded femtosecond waveforms*", Chemical Physics, **267**, 161-171, (2001).
84. Lozovoy V.V., Pastirk I., Walowicz K.A., and Dantus M., "*Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses*", Journal of Chemical Physics, **118**, 3187, (2003).
85. Walowicz K.A., Pastirk I., Lozovoy V.V., and Dantus M., "*Multiphoton intrapulse interference. I. Control of multiphoton processes in condensed phases*", Journal of Physical Chemistry A, **106**, 9369, (2002).
86. Oron D., Dudovich N., Yelin D., and Silberberg Y., "*Narrow-band coherent anti-Stokes Raman signals from broad-band pulses*", Physical Review Letters, **88**, 063004, (2002).
87. Oron D., Dudovich N., Yelin D., and Silberberg Y., "*Quantum control of coherent anti-Stokes Raman processes*", Physical Review A, **65**, 043408, (2002).

88. Oron D., Dudovich N., and Silberberg Y., "*Single-pulse phase-contrast nonlinear Raman spectroscopy*", Physical Review Letters, **89**, 273001, (2002).
89. Dudovich N., Oron D., and Silberberg Y., "*Single-pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint spectral region*", Journal of Chemical Physics, **118**, 9208, (2003).
90. Morgen M., Price W., Ludowise P., and Chen Y., "*Tensor analysis of femtosecond Raman induced polarization spectroscopy: Application to the study of rotational coherence*", Journal of Chemical Physics, **102**, 8780, (1995).
91. Morgen M., Price W., Hunziker L., Ludowise P., Blackwell M., and Chen Y., "*Femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy studies of rotational coherence in O₂, N₂ and CO₂*", Chemical Physics Letters, **209**, 1, (1993).
92. Lavorel B., Faucher O., Morgen M., and Chaux R., "*Analysis of femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy (RIPS) in N₂ and CO₂ by fitting and scaling laws*", Journal of Raman Spectroscopy, **31**, 77, (2000).
93. Hertz E., Faucher O., Lavorel B., Via F.D., and Chaux R., "*Quantum control of ground-state rotational coherence in a linear molecule*", Physical Review A, **61**, 023816, (2000).
94. Friedrich B. and Herschbach D., "*Alignment and trapping of molecules in intense laser fields*", Physical Review Letters, **74**, 4623, (1995).
95. Dion C.M., Keller A., Atabek O., and Bandrauk A.D., "*Laser-induced alignment dynamics of HCN: Roles of the permanent dipole moment and the polarizability*", Physical Review A, **59**, 1382, (1999).
96. Keller A., Dion C.M., and Atabek O., "*Laser-induced molecular rotational dynamics: A high-frequency Floquet approach*", Physical Review A, **61**, 023409, (2000).
97. Rodriguez M., Gupta M., Friedrich B., and Ortigoso J., "*Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field*", Journal of Chemical Physics, **110**, 3870, (1999).
98. Normand D., Lompre L.A., and Cornaggia C., "*Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment*", Journal of Physics B, **25**, L497, (1992).
99. Sanderson J.H., Thomas R.V., Bryan W.A., Newell W.R., Langley A.J., and Taday P.F., "*Alignment and bending of CO₂ by intense femtosecond laser pulses*", Journal of Physics B, **31**, L599, (1998).

100. Frasinski L.J., Plumridge J., Posthumus J.H., Codling K., Taday P.F., Divall E.J., and Langley A.J., "*Counterintuitive alignment of H_2^+ in intense femtosecond laser fields*", Physical Review Letters, **86**, 2541, (2001).
101. Posthumus J.H., Plumridge J., Thomas M.K., Codling K., Frasinski L.J., Langley A.J., and Taday P.F., "*Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields*", Journal of Physics B, **31**, L553, (1998).
102. Ellert C. and Corkum P.B., "*Disentangling molecular alignment and enhanced ionization in intense laser fields*", Physical Review A, **59**, R3170, (1999).
103. Rosca P.F. and Vrakking M.J.J., "*Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2 molecules. I. Experimental results*", Journal of Chemical Physics, **116**, 6567, (2002).
104. Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure*, ed. N.Y. Van Nostrand. 1950
105. Bisgaard C.Z., Poulsen M.D., Peronne E., Viftrup S.S., and Stapelfeldt H., "*Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses*", Physical Review Letters, **92**, 173004, (2004).
106. Leibscher M., Averbukh I.S., and Rabitz H., "*Molecular alignment by trains of short laser pulses*", Physical Review Letters, **90**, 213001, (2003).
107. Leibscher M., Averbukh I.S., and Rabitz H., "*Enhanced molecular alignment by short laser pulses*", Physical Review A, **69**, 013402, (2004).
108. Spanner M., Shapiro E.A., and Ivanov M., "*Coherent control of rotational wavepacket dynamics via fractional revivals*", Physical Review Letters, **92**, 093001, (2004).
109. Renard M., Hertz E., Lavorel B., and Faucher O., "*Control of field-free molecular alignment by shaped laser pulses*", soumis à Physical Review Letters, (2004).
110. Tran H., Lavorel B., Faucher O., Saint L.R., and Joubert P., "*Temperature measurement in gas mixtures by femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy*", Journal of Raman Spectroscopy, **34**, 994, (2003).