

Université de Bourgogne
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur en physique

par

Julien Houzet

*Alignement moléculaire : caractérisation et application à la mesure
de thermalisation ultra-rapide et au contrôle de génération
d'harmoniques*

Soutenue le 16 décembre 2013 devant la commission d'examen composée de :

Georges Boudebs (Professeur)	<i>Rapporteur</i>
Fabien Gatti (Directeur de Recherche CNRS)	<i>Rapporteur</i>
Eric Cormier (Professeur)	<i>Examineur</i>
Benoît Cluzel (Maitre de conférence)	<i>Examineur</i>
Olivier Faucher (Professeur)	<i>Directeur de thèse</i>
Edouard Hertz (Maitre de conférence)	<i>Co-Directeur de thèse</i>

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

1. REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse : Olivier Faucher et Edouard Hertz. Edouard en particulier m'a patiemment encadré et suivi au cours de cette thèse, et a grandement contribué à la réussite de celle-ci. Je tiens également à chaleureusement remercier les autres membres de l'équipe : Bruno dont la compétence et la chaleur humaine ne m'ont jamais fait défaut, Franck d'une grande ingéniosité et toujours de très bon conseil, avec qui j'ai également passé de très bon moments en dehors du cadre professionnel ; Pierre pour l'aide qu'il m'a apporté ; Vincent qui m'a été d'un grand recours à plusieurs reprises et avec qui j'ai partagé de nombreuses activités sportives ; et enfin Frédéric Chaussard.

Je remercie également les nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer dans le bureau D222 : Foued, Rachid, Souad, Ugo, Aliou, Ziaul, Caroline et tout particulièrement Thomas, qui s'est beaucoup occupé de moi à mon arrivée et avec qui j'ai passé de nombreux bons moments tant au bureau qu'à l'extérieur, et qui m'a fait le grand honneur de m'inviter à son mariage. Je remercie les personnels techniques pour toute leur aide, ainsi que Claire et Sandra.

Je remercie les autres doctorants et membres de l'ATCPB pour tous les bons moments partagés, et tout particulièrement Michaël, d'une grande gentillesse et sympathie, qui a eu le courage et la patience de me supporter durant ces années.

Je remercie les amis qui m'ont soutenu et encouragé, et particulièrement Manue.

Enfin je remercie mes parents et mon frère Benjamin pour tout leur soutien.

Les articles suivant ont été publiés dans la cadre de cette thèse :

- Julien Houzet, Julien Gateau, Edouard Hertz, Bruno Lavorel, Jean-Michel Hartmann, Christian Boulet et Olivier Faucher.

Probing ultrafast thermalization with field – free molecular alignment

Physical Review A **86** 033416 (2012)

- Julien Houzet, Franck Billard, Edouard Hertz, David Chateau, Frédéric Chaussard, Bruno Lavorel, et Olivier Faucher.

Field – free molecular alignment detection by 4f coherent imaging

Applied Physics B-Lasers and Optics **108** 897-902 (2012)

- Julien Houzet, Edouard Hertz, Franck Billard, Bruno Lavorel, et Olivier Faucher.

Molecular alignment allows low – order harmonic generation by circular light in a gas

Physical Review A **88** 023859 (2013)

L'article suivant est soumis :

- Gabriel Karras, Pierre Béjot, Julien Houzet, Edouard Hertz, Franck Billard, Bruno Lavorel, et Olivier Faucher.

On the interpretation of negative birefringence observed in strong – field optical pump – probe experiments : high – order Kerr and plasma grating effects

Physical Review A

TABLE DES MATIÈRES

1. Remerciements	2
2. Introduction générale	6
3. Alignement de molécules linéaires	8
3.1 Modèle théorique	8
3.1.1 Molécule linéaire : repères, hamiltonien et états propres	8
3.1.2 Interaction laser-matière	9
3.1.3 Quantification du degré d'alignement	11
3.1.4 L'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$ (t)	13
3.1.5 Dépendance en éclairnement	15
3.1.6 Dépendance en température	18
3.2 Mesure de l'alignement	19
3.2.1 Technique d'explosion Coulombienne	19
3.2.2 Techniques optiques de mesure d'alignement	20
3.2.3 Techniques de mesure de biréfringence	22
3.2.4 Technique de mesure par défocalisation croisée	26
3.3 Conclusion	29
4. Imagerie 4f non-linéaire	30
4.1 L'Effet Zernike	30
4.1.1 Historique	30
4.1.2 Principe de la microscopie à contraste de phase	30
4.2 L'Effet Zernike Inversé et l'Imagerie 4f non-linéaire	34
4.2.1 Principe de l'Imagerie 4f non-linéaire	34
4.2.2 Analyse théorique	37
4.2.3 Résultats dans CO_2	40
4.2.4 Perspectives de contrôle du signal mesuré par Imagerie 4f non-linéaire	43
4.3 Conclusion	44
4.4 Annexe : Mesures du délai zéro par technique d'imagerie 4f non-linéaire	46
5. Génération et mesure de troisième harmonique en milieu moléculaire aligné par champ polarisé circulairement	47
5.1 Modèle théorique	48
5.1.1 Introduction au phénomène de Génération de Troisième Harmonique (THG)	48
5.1.2 Description du phénomène de troisième harmonique en milieu isotrope	49

5.1.3	Moment dipolaire induit à 3ω en milieu moléculaire aligné	51
5.2	Dispositif expérimental	52
5.3	Résultats	54
5.3.1	Résultats dans CO_2	54
5.3.2	Effet de la pression sur le processus de THG	56
5.3.3	Discussion sur la condition d'accord de phase du phénomène de Génération de Troisième Harmonique	57
5.3.4	Analyse des résultats	59
5.3.5	Détermination des valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité molé- culaire	62
5.3.6	Etude de l'état de polarisation de la THG	65
5.4	THG assistée par plasma	66
5.5	Conclusion	70
5.6	Annexe 1 : Calcul des valeurs des termes du tenseur de seconde hyperpolarisabilité dans le repère fixe	72
5.7	Annexe 2 : Calcul du taux de conversion en énergie de la THG	75
6.	Mesure de thermalisation ultra-rapide par alignement moléculaire	77
6.1	Introduction	77
6.2	Approche théorique	77
6.3	Présentation du modèle CMDS [1]	79
6.4	Dispositif expérimental	80
6.5	Résultats obtenus	81
6.6	Conclusion	85
7.	Annexe 1	86
8.	Conclusion générale	96
9.	Résumé	104

2. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les sources laser femtosecondes constituent un outil puissant pour l'étude et la manipulation de systèmes atomiques et moléculaires. La durée très courte des impulsions rend par exemple possible l'étude de dynamique de phénomènes ultra-rapides tels que la rotation ou la vibration moléculaire, la mesure de temps de relaxation, l'observation des états de transition dans une réaction chimique... Le développement du domaine de la femtochimie a notamment valu le prix Nobel de chimie à A. Zewail en 1999. Les énergies délivrées par les sources femtosecondes alliées à la courte durée des impulsions permettent également d'obtenir des éclaircissements très élevés. Cette propriété permet la production de processus hautement non-linéaires et l'étude de nombreux phénomènes tels que l'ionisation, la génération de hautes harmoniques... Enfin la largeur spectrale importante inhérente à ce type de sources offre la possibilité de façonner les impulsions laser par modification de la phase et/ou de l'amplitude spectrale et d'établir ainsi un contrôle de réactions photochimiques. Cette stratégie, qui a connu un fort développement dans les années 2000, a été notamment appliquée au contrôle de l'ionisation et de la dissociation moléculaire [2], [3], de la fluorescence de colorant moléculaire en phase liquide [4], [5], ou de la génération de hautes harmoniques [6]. Les mouvements translationnels et rotationnels des molécules peuvent être aussi contrôlés par champ laser intense.

Il est possible, par l'utilisation d'un champ laser, de contrôler la distribution angulaire des molécules par le biais de l'interaction entre la polarisation du champ électrique et le moment dipolaire induit. Deux régimes distincts d'alignement peuvent être identifiés. Lorsque la durée d'impulsion est longue vis à vis de la période rotationnelle des molécules, l'interaction exerce un couple sur les molécules les maintenant alignées dans la direction de polarisation du champ. Cette technique présente l'inconvénient de ne produire un alignement qu'en présence du champ électrique, qui peut affecter les mesures ou les expériences que l'on souhaite conduire avec l'échantillon de molécules alignées. L'alignement produit avec des impulsions ultra-brèves s'affranchit de cet effet. Dans ce régime, l'interaction induit un paquet d'onde rotationnel par transitions Raman. Ce paquet d'ondes se rephase périodiquement, donnant lieu à des réalignements moléculaires transitoires et ce après le passage de l'impulsion. Ce régime d'alignement est dit non adiabatique ou post impulsif. De nombreuses réactions chimiques ou photo-chimiques dépendent de l'orientation des molécules dans l'espace. La manipulation de la distribution angulaire des molécules offre la possibilité de contrôler ces processus ou d'étudier leur dépendance orientationnelle.

A titre d'exemple, l'alignement moléculaire a été appliqué au contrôle de génération de hautes harmoniques (HHG) [7], [8], [9], [10] au contrôle de filaments [11], [12], à la détermination de distribution angulaire de photoélectrons [13] ou encore à la tomographie moléculaire [14], [10]. Au sein de l'équipe, l'alignement moléculaire a été utilisé pour mesurer des probabilités d'ionisation [15] [16], des relaxations collisionnelles [17] ou encore pour réaliser des diagnostics optiques

ultra-rapides (mesures de concentrations [18], mesures de température [19] [20]...).

Cette thèse s'inscrit dans cette thématique d'alignement moléculaire en régime non adiabatique. A cette fin, trois études basées sur des travaux expérimentaux sont présentées dans ce manuscrit. Après avoir introduit dans le deuxième chapitre différents concepts théoriques nécessaires à la compréhension de l'alignement moléculaire, puis exposé les techniques "usuelles" de mesure de l'alignement, la présentation d'une nouvelle technique de mesure de l'alignement moléculaire sera détaillée dans le troisième chapitre. Celle-ci est basée sur l'effet de contraste de phase mis au point par Frits Zernike. Dans le quatrième chapitre, une technique de génération et mesure de troisième harmonique en milieu moléculaire aligné est présentée. Nous verrons, dans le cadre de cette étude, que l'alignement moléculaire permet de briser la symétrie du milieu et rendre le phénomène possible en polarisation circulaire. Il sera également montré que cette technique permet la mesure d'une observable donnant davantage d'informations sur l'alignement moléculaire que l'observable considérée habituellement. Dans le cinquième chapitre, l'alignement moléculaire est davantage utilisé à des fins applicatives puisqu'il est mis en oeuvre pour effectuer une mesure de thermalisation ultra-rapide d'un échantillon moléculaire.

3. ALIGNEMENT DE MOLÉCULES LINÉAIRES

3.1 Modèle théorique

L'étude théorique de l'alignement moléculaire a déjà fait l'objet de nombreux travaux [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27] de sorte que la section suivante sera principalement limitée au traitement de molécules linéaires interagissant avec des impulsions femtosecondes. L'objectif de cette partie est d'introduire les éléments nécessaires à la compréhension de l'alignement et des concepts présentés dans cette thèse. Ainsi, nous commencerons par une description quantique du mouvement rotationnel des molécules linéaires. Nous traiterons ensuite l'interaction d'une molécule avec un champ laser. Enfin nous décrirons l'influence de certains paramètres sur l'alignement moléculaire, cette description s'avérant nécessaire à la compréhension des chapitres suivants.

3.1.1 Molécule linéaire : repères, hamiltonien et états propres

Il est nécessaire pour commencer de définir les repères dans lesquels mesurer l'alignement moléculaire. Ainsi nous définirons deux repères, l'un associé au laboratoire et défini par le trièdre orthonormé direct (x, y, z) , l'autre associé à la molécule et défini par le trièdre orthonormé direct (X, Y, Z) . L'axe moléculaire (de la molécule linéaire) est fixé selon l'axe Z . Le passage d'un repère à l'autre s'effectue via la matrice de rotation R [28] :

$$R(\varphi, \theta, \chi) = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\varphi\cos\chi - \sin\varphi\sin\chi & \cos\theta\sin\varphi\cos\chi + \cos\varphi\sin\chi & -\sin\theta\cos\chi \\ -\cos\theta\cos\varphi\sin\chi - \sin\varphi\cos\chi & -\cos\theta\sin\varphi\sin\chi + \cos\varphi\cos\chi & \sin\theta\sin\chi \\ \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

(φ, θ, χ) correspondent aux angles d'Euler, comme illustré en Figure 3.1

La base des vecteurs propres $|\Psi\rangle$ de la molécule avant son interaction avec le champ laser est donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire [29] :

$$H_{rot}|\Psi\rangle = E_{rot}|\Psi\rangle \quad (3.2)$$

avec H_{rot} le hamiltonien rotationnel et E_{rot} les énergies propres associées¹. Le hamiltonien, corrigé par le terme de distorsion centrifuge évalué au premier ordre, est donné dans l'approximation du rotateur rigide par :

$$H_{rot} = BJ^2 - DJ^4, \quad (3.3)$$

avec B la constante rotationnelle et D la constante de distorsion centrifuge. Les valeurs de ces constantes, pour chaque molécule étudiée, sont données tableau [3.1]. La valeur de la constante rotationnelle B est donnée à partir de son moment d'inertie I_{lin} [30] :

1. Dans la base $|\Psi\rangle$, le hamiltonien H_{rot} est diagonal

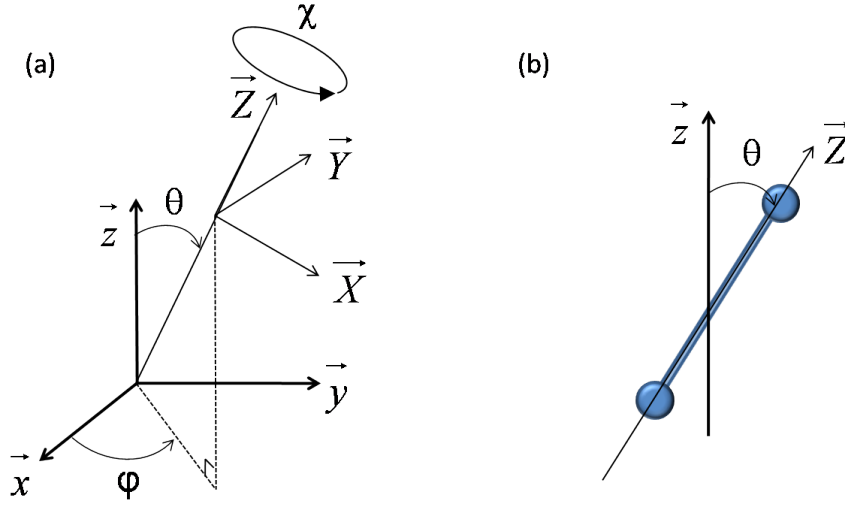


Fig. 3.1: (a) : Représentation des repères moléculaire et du laboratoire en fonction des angles d'Euler (φ, θ, χ) , (b) : Représentation de l'angle θ entre l'axe moléculaire Z et l'axe du laboratoire z

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{lin}}, \quad (3.4)$$

Le hamiltonien H_{rot} associé aux fonctions propres $|\Psi\rangle$ dépend de J^2 et J^4 . Le nombre quantique J est associé à l'opérateur moment cinétique J^2 et le nombre quantique M représente la projection du moment cinétique sur l'axe $\vec{Z}$. Ces nombres quantiques respectent les relations $J \geq 0$ et $-J \leq M \leq J$. Pour une molécule linéaire, la base des vecteurs propres $|\Psi\rangle$ peut alors être représentée par la base des harmoniques sphériques $|Y_J^M(\theta, \varphi)\rangle$. Dans la suite, on notera $\langle \theta, \varphi | JM \rangle$ les états propres $Y_J^M(\theta, \varphi)$. Les énergies propres E_{rot} associées à la base des harmoniques sphériques sont données par [30] :

$$E_{rot}(J)/(hc) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (3.5)$$

avec B et D en cm^{-1} et E en Joules. En l'absence de champ magnétique, chaque niveau d'énergie $E_{rot}(J)$ présente une dégénérescence de $(2J+1)$.

3.1.2 Interaction laser-matière

Dans la section précédente, nous avons traité la rotation d'une molécule isolée, nous nous intéressons ici à son interaction avec un champ laser. On considère une molécule dans son état vibronique de base. En supposant un champ non résonnant, le hamiltonien d'interaction peut alors être développé en puissances du champ électrique $\vec{E}(t)$ [23], [25] selon :

$$H_{int} = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2}(\alpha \cdot \vec{E}(t))\vec{E}(t) + \dots, \quad (3.6)$$

avec $\vec{\mu}_0$ le moment dipolaire permanent et α le tenseur de polarisabilité moléculaire au premier ordre exprimé dans le repère du laboratoire. Les termes de polarisabilité d'ordres supérieurs peuvent être négligés pour les éclaircissements considérés dans cette thèse.

On considère un champ électrique $\vec{E}(t)$ vérifiant l'approximation de l'enveloppe lentement variable, d'amplitude $\epsilon(r, \gamma, z)$, d'enveloppe temporelle $\Lambda(t)$ et polarisée selon l'axe $\vec{z}$:

$$\vec{E}(t) = \epsilon(r, \gamma, z)\Lambda(t)\cos(\omega t)\vec{z}. \quad (3.7)$$

Dans le cadre de l'approximation des hautes fréquences et dans le cas d'une excitation non résonnante, le moyennage sur la période optique annule le premier terme de l'équation 3.6. Il en serait de même pour tous les termes d'ordre impair. Le second terme de l'hamiltonien d'interaction peut alors s'écrire :

$$H_{int} = -\frac{1}{4}\epsilon^2(\alpha \cdot \vec{\Lambda}(t))\vec{\Lambda}(t), \quad (3.8)$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ qui apparait est lié à l'approximation des hautes fréquences. Le tenseur de polarisabilité, diagonal dans le repère moléculaire, s'exprime dans le repère du laboratoire via la matrice de passage R décrite en (3.1), selon :

$$\alpha = R \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} R^{-1}. \quad (3.9)$$

$\alpha_{\perp}$ et $\alpha_{\parallel}$ sont les polarisabilités perpendiculaire et parallèle à l'axe moléculaire. En combinant les équations 3.8 et 3.9, l'hamiltonien d'interaction se décompose en une somme de termes dépendant de la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})/3$, et de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. Le terme contenant la polarisabilité moyenne, qui ne présente pas de dépendance angulaire, ne va pas contribuer à l'alignement moléculaire, et n'est donc pas pris en compte par la suite. Le hamiltonien total s'exprime alors :

$$\begin{aligned} H &= H_{rot} + H_{int} \\ H &= BJ^2 - DJ^4 - \frac{1}{4}\epsilon^2\Lambda^2(t)\Delta\alpha\cos^2\theta, \end{aligned} \quad (3.10)$$

où l'angle θ représente l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de polarisation du champ exciteur. L'expression 3.10 illustre la dépendance angulaire de l'hamiltonien au travers de l'interaction entre le champ électrique polarisé linéairement et la polarisabilité moléculaire.

Suivant la durée du champ exciteur, l'alignement moléculaire va se manifester au travers de deux régimes distincts [21]. Dans le cas où la durée des impulsions est longue vis à vis de la période rotationnelle des molécules (voir tableau 3.1), le régime est dit adiabatique. Dans ce régime, le champ électrique exerce un couple sur l'axe de la molécule qui tend à s'aligner dans la direction de ce champ. En effet, l'interaction crée, d'après l'équation 3.10, deux puits de potentiel localisés à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ et un couple $dH_{int}/d\theta$ qui tend à aligner les molécules suivant ces deux positions. Lorsque le champ s'éteint, les molécules précédemment alignées retrouvent une distribution aléatoire. Une description complète de ce régime est détaillée aux références [21], [31].

Dans le cas où la durée des impulsions est très petite devant la période rotationnelle des molécules, le régime est dit non-adiabatique. Dans ce cas, l'interaction induit une superposition cohérente d'états rotationnels dans l'état vibronique de base. Ce paquet d'ondes évolue librement une fois

le champ éteint et, comme montré ci-dessous, le rephasage périodique de ce dernier conduit à un alignement moléculaire transitoire post-impulsionnel. Dans ce régime, la dynamique temporelle du système est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps [29] :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H\Psi(t). \quad (3.11)$$

Nous considérons tout d'abord une molécule dans un état rotationnel initial $|J_0, M_0\rangle$. L'interaction, au travers de transitions Raman intrapulses en cascade, va induire une superposition d'états rotationnels ou paquet d'ondes. La dépendance angulaire décrite en (3.10) n'autorise que les transitions Raman obéissant aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$ et $\Delta M = 0$. Après l'interaction, l'état $|\Psi(t)^{J_0, M_0}\rangle$ de la molécule peut donc s'écrire comme une combinaison linéaire d'états propres $|J, M_0\rangle$:

$$|\Psi(t)^{J_0, M_0}\rangle = \sum_{J, M} C_J^{J_0, M_0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_J t} |J, M_0\rangle \quad (3.12)$$

avec $C_J^{J_0, M_0}$ l'amplitude de probabilité associée à l'état $|J, M_0\rangle$ et E_J l'énergie de cet état. On notera que $\sum_J |C_J^{J_0, M_0}|^2 = 1$.

3.1.3 Quantification du degré d'alignement

Le degré d'alignement d'une molécule dans un état $\Psi(t)$ peut être quantifié à travers différentes observables, la plus couramment utilisée étant la valeur moyenne quantique $\langle \cos^2\theta \rangle^2$:

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2\theta | \Psi(t) \rangle. \quad (3.13)$$

Suivant la valeur de $\langle \cos^2\theta \rangle$, l'échantillon moléculaire présente différents états d'alignement. Lorsque $\langle \cos^2\theta \rangle < 1/3$, les molécules sont délocalisées dans un plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du champ (figure 3.2), l'échantillon est dit dans un état de délocalisation planaire. Pour $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$, les molécules sont distribuées aléatoirement dans l'espace et l'échantillon dit isotrope. Enfin, une molécule alignée correspond à des valeurs de $\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$.

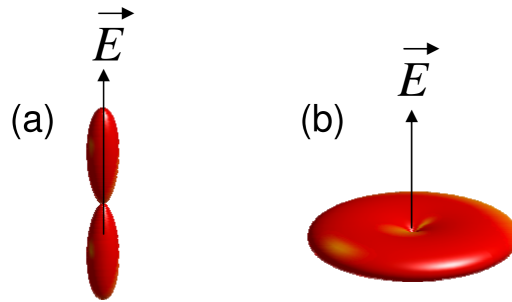


Fig. 3.2: Distribution angulaire de l'axe moléculaire pour (a) : alignement de l'axe moléculaire ($\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$), (b) : délocalisation planaire ($\langle \cos^2\theta \rangle < 1/3$)

A partir de l'équation 3.12, on peut calculer la quantité $\langle \cos^2\theta \rangle^{J_0, M_0}(t)$ issue de l'excitation de la molécule initialement dans l'état $|J_0, M_0\rangle$. On obtient :

2. on peut citer notamment l'observable $\langle \cos^2\theta_{2D} \rangle$ utilisée références [32], [33]

$$\begin{aligned}
\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) &= \sum_J \alpha_{J, M_0} |C_J^{J_0, M_0}|^2 + 2 \sum_J \beta_{J, M_0} |C_{J+2}^{J_0, M_0} C_J^{J_0, M_0}| \\
&\times \cos(\omega_J t + \theta_J^{J_0, M_0} - \theta_{J+2}^{J_0, M_0})
\end{aligned} \tag{3.14}$$

avec $\omega_J = (E_{J+2} - E_J)/\hbar$ les pulsations Raman. Les éléments de couplage $\alpha_{J, M}$ et $\beta_{J, M}$ [22] sont les éléments de matrice de l'opérateur $\cos^2 \theta$ dans la base des états propres $|J, M\rangle$. Ces éléments sont associés respectivement aux couplages $\Delta J = 0$ et $\Delta J = +2$. L'expression de ces derniers est donnée par :

$$\alpha_{J, M} = \langle J, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2J(J+1) - 3M^2}{3(2J-1)(2J+3)} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{J, M} &= \langle J+2, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle \\
&= \frac{1}{2J+3} \sqrt{\frac{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}{(2J+1)(2J+5)}}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Dans l'équation 3.14, le premier terme ne dépend pas du temps, il correspond donc à un alignement dit "permanent". Celui-ci est dû à la composition du paquet d'onde ayant une forte distribution non uniforme de M sur J . En effet, dans le cadre de l'alignement moléculaire en régime non-adiabatique, seules les transitions $\Delta J = \pm 2$ et $\Delta M = 0$ sont permises. Cette dernière condition restreint les transitions $\Delta J = -2$ (car $J \leq M$) alors que les transitions $\Delta J = 2$ ne le sont pas. Le nombre quantique J a donc tendance à croître, alors que la valeur du nombre quantique M reste constante. L'équation [3.15] montre que pour $J \gg M$, l'alignement permanent atteint des valeurs de $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1/2^3$. Le second terme présente quant à lui une dépendance temporelle à travers une superposition de termes sinusoïdaux. On peut montrer que cette superposition se rephase périodiquement, donnant lieu à un alignement transitoire.

La différence de phase entre les niveaux couplés $\Delta \theta_J^{J_0, M_0} = \theta_J^{J_0, M_0} - \theta_{J+2}^{J_0, M_0}$, conditionne la phase de chaque composante de Fourier de l'alignement transitoire. Pour des éclaircissements faibles, on peut montrer que $\Delta \theta_J^{J_0, M_0} = -\pi/2$ [34] tandis qu'en champ fort, ces phases sont modifiées par l'excitation.

Nous avons considéré jusqu'à présent le cas d'une molécule dans un état initial $|J_0, M_0\rangle$. Dans le cas d'un échantillon moléculaire présentant une température T finie, le paquet d'ondes créé est la superposition incohérente des paquets d'ondes rotationnels induits à partir de chaque état initial. L'alignement total peut s'exprimer sous la forme suivante [34] :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t), \tag{3.17}$$

où ρ_{J_0} représente la population d'un sous-niveau magnétique du niveau rotationnel J_0 . Cette population est donnée sous nos conditions expérimentales par la distribution de Boltzmann [29] :

3. Il est à noter que si la distribution de M sur J est uniforme, la valeur de $\frac{1}{2J+1} \sum_M \alpha_{J, M} = 1/3$ et l'alignement permanent est tel que $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$

Tab. 3.1: Constantes moléculaires utilisées dans cette thèse

Molécule	CO_2	N_2	O_2
Anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$ [u.a.])	14	4,6	7,25
Constante rotationnelle (B [cm ⁻¹])	0,3902	1,9896	1,4376
Période classique de rotation (T_r [ps])	42,74	8,38	11,60
Distorsion centrifuge (D [cm ⁻¹])	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Dégénérescence de spin nucléaire	$g_{Jpaire}=1$ $g_{Jimpaire}=0$	$g_{Jp}=6$ $g_{Ji}=3$	$g_{Jp}=0$ $g_{Ji}=1$

$$\rho_{J_0} = \frac{g_{J_0} e^{-\frac{E_{J_0}}{k_B T}}}{\sum_{J=0}^{\infty} g_J (2J+1) e^{-\frac{E_J}{k_B T}}} \quad (3.18)$$

k_B est la constante de Boltzmann, et g_J représente la dégénérescence de spin nucléaire des niveaux J . Ce nombre dépend de la parité du nombre quantique J et de la symétrie de la molécule. Comme montré ci-dessous, suivant la valeur de g_J les transitoires seront observés avec une périodicité différente ($T_r/2$ ou $T_r/4$ avec T_r définit en section suivante).

L'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$ présente, comme discuté précédemment, une composante permanente et des rephasages périodiques. Ainsi, on peut mettre l'équation 3.14 sous la forme [34] :

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = P + \underbrace{\sum_{J=0}^{\infty} |T_J| \cos(\omega_J t + \phi_J)}_{A_I(t)} \quad (3.19)$$

T_J représente l'amplitude de la composante Raman ω_J du paquet d'onde.

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

L'alignement et ainsi l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ dépendent des paramètres des molécules étudiées, mais également des conditions expérimentales (éclairage, forme d'impulsion, température...). Le tableau 3.1 liste les paramètres moléculaires des espèces étudiées dans cette thèse [30], [35], [36], [37].

La figure (3.3) représente une simulation de l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ pour les molécules CO_2 (a), N_2 (b), O_2 (c) ayant interagit avec une impulsion de 50 TW.cm^{-2} d'éclairement et de durée d'impulsion de 100 fs. Ceux-ci ont été conduit à l'aide de l'équation (3.11) à une température de 293 K. On peut voir que toutes les molécules présentent des pics d'alignement transitoires aux quart et aux demi périodes rotationnelles. La composante apparaissant entre ces pics et ne possédant pas de dépendance temporelle est due à l'alignement permanent. La période rotationnelle T_r des molécules dépend de leur constante rotationnelle et est définie par :

$$T_r = \frac{1}{2Bc}. \quad (3.20)$$

La dégénérescence de spin nucléaire joue un rôle capital dans la forme des traces d'alignement des molécules étudiées. En effet, le paquet d'ondes total peut se décomposer de la façon suivante :

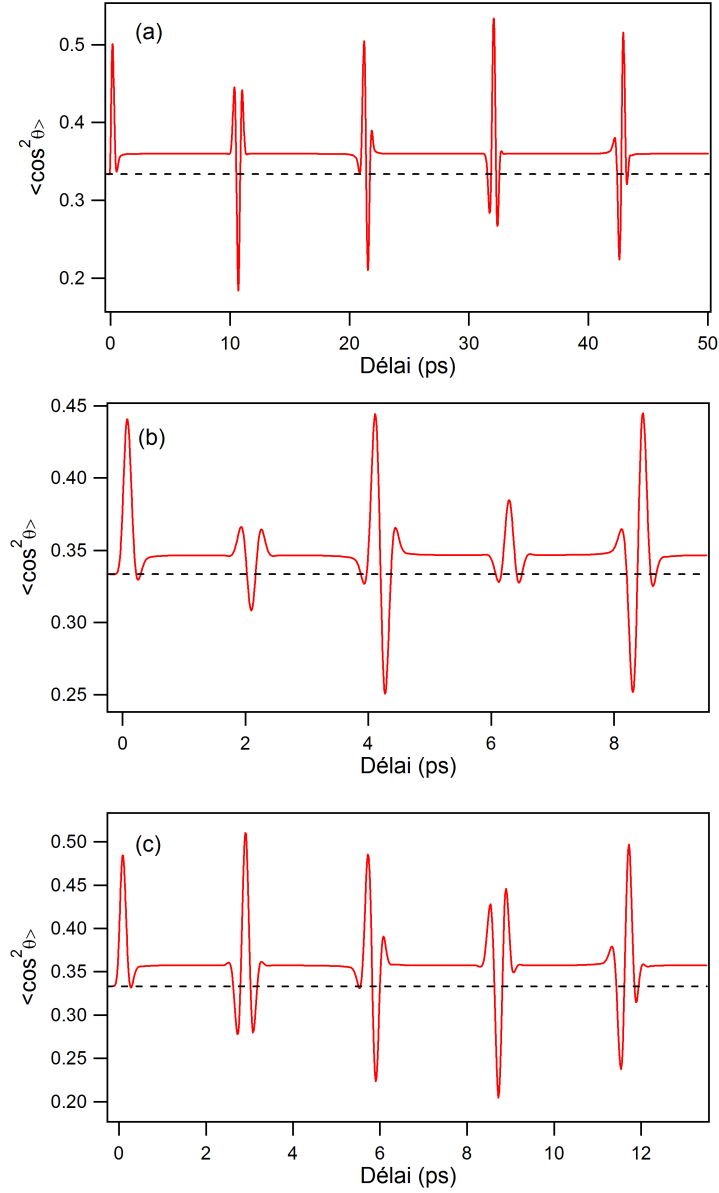


Fig. 3.3: Degré d'alignement à $50 \text{ TW} \cdot \text{cm}^{-2}$ et à température ambiante, (a) : de CO_2 , (b) : de N_2 , (c) : de O_2

$$\langle \cos^2 \theta \rangle(t) = g_{Jp} \langle \cos^2 \theta \rangle_{Jp}(t) + g_{Ji} \langle \cos^2 \theta \rangle_{Ji}(t), \quad (3.21)$$

avec g_{Jp} (et g_{Ji}) le facteur de dégénérescence de spin nucléaire des niveaux pairs (et impairs). L'équation (3.21) illustre le fait que le paquet d'ondes total est la somme de deux paquets d'ondes indépendants. Un est lié aux niveaux rotationnels pairs, et l'autre aux niveaux rotationnels impairs sans interaction l'un avec l'autre puisque le couplage (équation 3.10) obéit à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$. Chacun des deux paquets d'ondes produit des transitoires d'alignement avec une périodicité $T_r/4$ et de même amplitude. Les paquets d'onde pairs et impairs sont en phase aux temps $T_r/2$, leurs contributions s'additionnant donc à ces délais. En revanche, ils sont

en opposition de phase aux temps $T_r/4$, leurs contributions s'opposant à ces délais. Ainsi, les formes des signaux d'alignement moléculaires vont être fortement conditionnées par les valeurs de g_{J_p} et g_{J_i} . Pour la molécule de CO_2 , les niveaux impairs ne sont pas peuplés et ne contribuent donc pas au signal d'alignement moléculaire, alors que, dans le cas de la molécule de O_2 seuls les niveaux impairs contribuent au signal. Pour ces deux molécules, on observe donc des transitoires avec une périodicité $T_r/4$. Pour la molécule de N_2 , les deux paquets d'onde vont contribuer, mais le paquet d'onde des niveaux pairs a un poids double. C'est la raison pour laquelle la superposition des deux conduit à des transitoires à $T_r/4$ ayant une amplitude plus faible, mais non nulle, que ceux à $T_r/2$. Une molécule ayant des facteurs g_{J_p} et g_{J_i} de même valeurs (telle que OCS non étudiée dans cette thèse) conduirait à l'absence de transitoire d'alignement aux quarts de période rotationnelle (voir la référence [38]). En modifiant l'excitation relative des niveaux pairs et impairs, il a été montré que l'on peut obtenir un contrôle des transitoires à $T_r/4$ et $T_r/2$ [39].

Les sections suivantes sont consacrées à l'analyse de l'influence de certains paramètres sur l'alignement moléculaire. Bien que cette analyse soit conduite avec la molécule de CO_2 , la plus étudiée dans cette thèse, les comportements qui en découlent sont généralisables aux autres molécules.

3.1.5 Dépendance en éclaircissement

Le premier paramètre que nous allons analyser est l'éclaircissement.

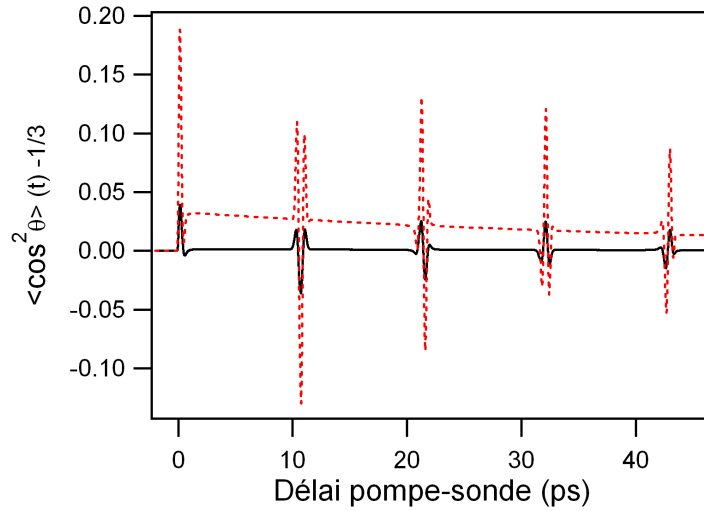


Fig. 3.4: Alignement théorique de CO_2 pour des éclaircissements de 10 TW.cm^{-2} (trait plein noir) et 50 TW.cm^{-2} (trait pointillé rouge)

La figure (3.4) illustre l'effet de l'éclaircissement sur l'alignement de CO_2 . Nous voyons sur cette figure que l'amplitude des transitoires d'alignement, mais également celle de l'alignement permanent sont modifiés par l'éclaircissement. On notera que l'alignement permanent augmente plus rapidement que les transitoires (l'augmentation étant environ cinq fois plus grande). L'évolution de l'alignement permanent avec l'éclaircissement est représentée sur la figure (3.5), et l'évolution de l'alignement transitoire est représentée sur la figure (3.6).

On constate que l'alignement permanent est négligeable pour de très faibles éclaircissements

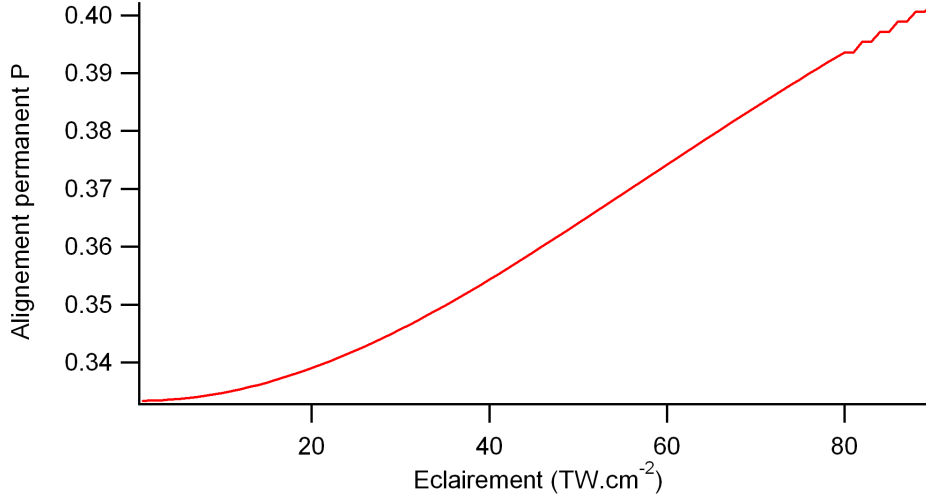


Fig. 3.5: Alignement permanent de CO_2 pour des éclairements de 1 à 90 TW.cm^{-2}

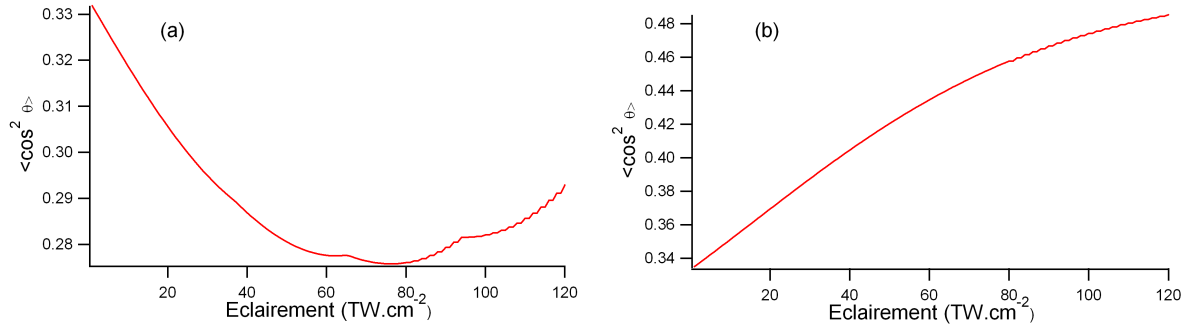


Fig. 3.6: (a) Evolution du pic de délocalisation planaire à 42.37 ps et (b) du pic d'alignement à 43.06ps de CO_2 pour des éclairements de 1 à 120 TW.cm^{-2}

puisque $\langle \cos^2\theta \rangle \sim 1/3$ ce qui correspond à une distribution isotrope. Il dépend ensuite quadratiquement de l'éclairement jusqu'à une certaine intensité (ici $\sim 50 \text{ TW.cm}^{-2}$). L'alignement transitoire présente quant à lui une évolution linéaire avec l'éclairement jusqu'à environ 50 TW.cm^{-2} , l'amplitude des pics d'alignement tendant vers une saturation pour des éclairements plus importants. Au fur et à mesure que l'éclairement augmente, la contribution de l'alignement permanent par rapport à l'alignement transitoire est importante, tendant à faire croître les pics d'alignement, relativement aux pics de délocalisation planaire (cf figure (3.7)). Ce comportement est exploité avec les techniques optiques de mesure d'alignement à travers un ajustement théorique des traces mesurées. Comme discuté ci-après, les techniques optiques produisent une mesure proportionnelle à $\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3$ ou $(\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3)^2$. Dans le premier cas, l'ajustement de la trace expérimentale permettra une estimation du degré d'alignement principalement à travers l'amplitude relative de l'alignement permanent et des transitoires. Sans l'alignement permanent, l'estimation du degré d'alignement par des mesures relatives serait quasiment impossible. La figure (3.7) montre également que les transitoires d'alignement s'affinent avec l'éclairement en raison de la production d'un paquet d'ondes plus large. La dépendance du signal avec le degré d'alignement est encore plus marquée dans le cas d'une mesure sensible à $(\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3)^2$.

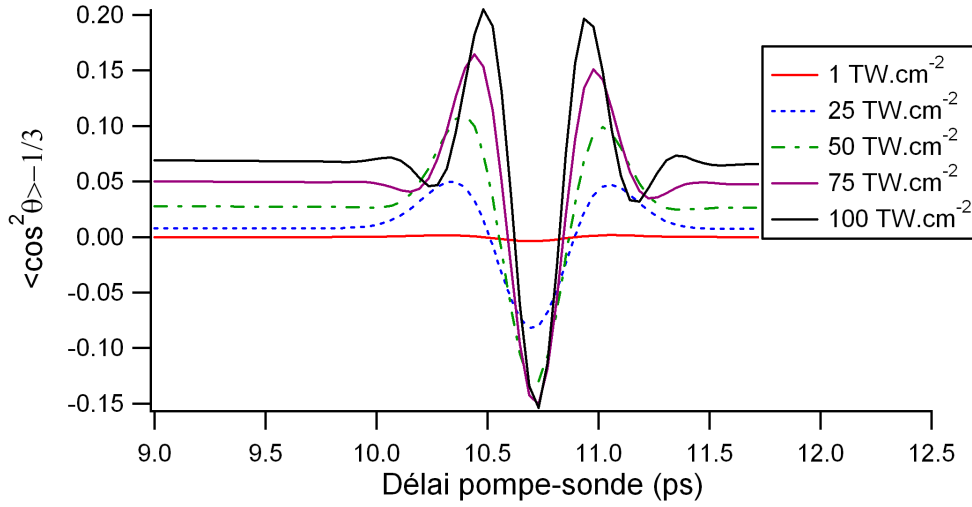


Fig. 3.7: (a) Evolution de la forme du premier transitoire d'alignement de CO_2 pour des éclaircissements de 1 à 100 TW.cm^{-2}

La plupart des techniques de mesure optiques produisent un résultat proportionnel à $(\langle \cos^2 \theta \rangle(t) - 1/3)^2$. La figure 3.8 illustre ce résultat en fonction du temps pour la molécule de CO_2 pour deux intensités. Comme discuté précédemment, l'alignement permanent va modifier différemment les pics d'alignement des pics de délocalisation planaire. Dans le cas présent, l'asymétrie créée entre les pics d'alignement et de délocalisation est d'autant plus visible du fait du passage au carré. La raison est que les pics de délocalisation apparaissent positifs, et, comme l'alignement permanent a tendance à réduire l'amplitude de ces pics, cette réduction est d'autant plus importante. De même, l'augmentation du fait de l'alignement permanent de l'amplitude des pics d'alignement apparait également plus importante. Ce comportement est clairement visible sur la figure 3.8 où le premier pic d'alignement du premier transitoire d'alignement est repéré par un A, et le premier pic de délocalisation par un D.

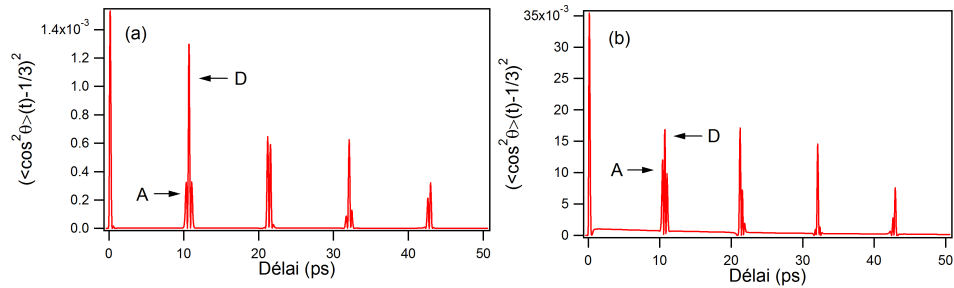


Fig. 3.8: $(\langle \cos^2 \theta \rangle(t) - 1/3)^2$ de CO_2 à 300K et une durée d'impulsion de 100 fs pour : (a) 10 TW.cm^{-2} (b) 50 TW.cm^{-2} , A et D désignent respectivement les pics d'alignement et les délocalisations planaires

3.1.6 Dépendance en température

La température est le second paramètre dont nous allons discuter l'effet sur l'alignement moléculaire. Sur la figure (3.9), est illustrée la dépendance de l'alignement permanent avec la température, et la figure (3.10) illustre la décroissance de l'alignement transitoire avec la température. L'équation 3.18 montre que plus la température initiale est élevée, plus la distribution de population initiale est large. Comme décrit précédemment à travers l'équation (3.17), l'alignement résultant est lié à la superposition incohérente des paquets d'ondes produits à partir de chaque niveau $|J_0, M_0\rangle$ initial. Cette somme conduit à une diminution globale de l'amplitude du degré d'alignement.

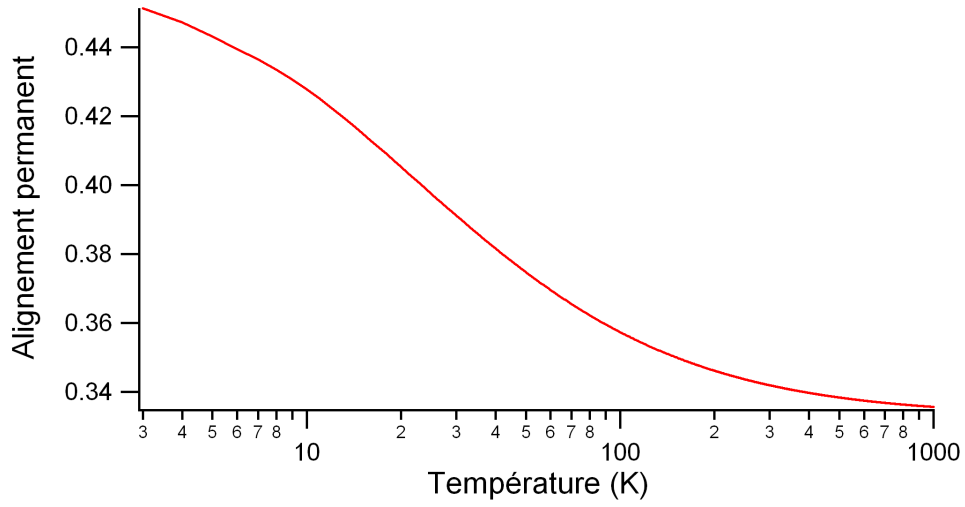


Fig. 3.9: (a) Evolution de l'alignement permanent de CO_2 pour des températures de 3 à 1000K et pour un éclaircissement de 25 TW.cm^{-2}

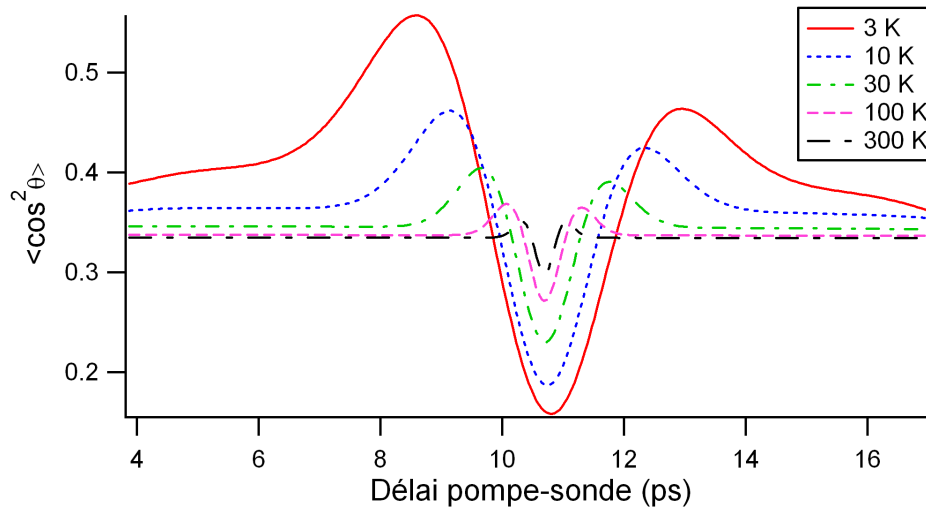


Fig. 3.10: (a) Evolution du premier transitoire d'alignement de CO_2 à 10.6 ps pour des températures de 3 à 300 K et pour un éclaircissement de 10 TW.cm^{-2}

On peut voir à travers les figures (3.9) et (3.10) une dépendance importante de l'alignement

vis à vis de la température. L'amplitude et la forme des transitoires sont notamment affectés. Cette propriété a été exploitée pour la mesure de température dans le cadre de diagnostics optiques [19]

3.2 Mesure de l'alignement

Dans cette partie, nous détaillons différentes techniques permettant la mesure du degré d'alignement des molécules. La première technique présentée est basée sur l'observation de la distribution de photofragments moléculaire [40], [32], [41], [42], [43], [44], [27], [45]. Les autres techniques discutées ensuite sont basées sur la mesure des propriétés optiques du milieu [46], [47] développées dans l'équipe. Ces techniques sont basées sur la dépendance de l'indice de réfraction vis à vis de l'alignement moléculaire qui sera détaillée section (3.2.2).

3.2.1 Technique d'explosion Coulombienne

La technique d'explosion Coulombienne, ou de photofragmentation, est la technique ayant permis la première mise en évidence expérimentale de l'alignement moléculaire post-impulsionnel en 2001 [45]. Cette technique est basée sur un schéma "pompe-sonde" comme toutes les techniques dédiées à ce type de mesure. L'impulsion dite "pompe" interagit avec le milieu moléculaire gazeux et induit l'alignement des molécules. La seconde impulsion "sonde", décalée d'un délai τ , vient sonder le milieu. Dans la technique d'explosion Coulombienne, la sonde intense et de courte durée va dissocier les molécules. Les ions formés sont alors accélérés et projetés sur un détecteur bidimensionnel qui permet d'obtenir une image liée à la distribution angulaire des molécules alignées.

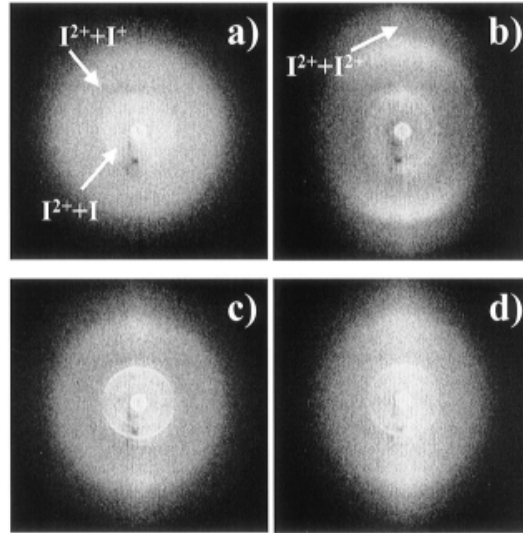


Fig. 3.11: Images obtenues [45] par technique d'explosion Coulombienne d'ions I_2^+ à l'aide d'une impulsion pompe de 2.8 ps et de 3.8 mJ et une impulsion sonde de 100 fs et 1.2 mJ (a) : avec la sonde précédant la pompe de 17 ps, (b) : avec la pompe et la sonde synchrones, (c) : avec la pompe précédant la sonde de 212 ps, (d) : avec la pompe précédant la sonde de 220 ps.

Par cette technique, Vrakking *et al.* [45] ont obtenu les résultats présentés sur la figure

3.11. Ces résultats constituent la première observation expérimentale d'alignement transitoire de molécules induit par laser. Sur la figure 3.11 (a), la sonde précède la pompe de 17 ps. On observe deux anneaux qui sont dûs à la formation de I^{2+} , en présence de I et de I^+ . Ceux-ci sont bien circulaires, traduisant l'absence d'alignement. Sur la figure 3.11 (b), la pompe et la sonde sont recouvertes temporellement. On voit que la distribution angulaire des photofragments de I^{2+} n'est plus isotrope mais, du fait de l'alignement des molécules, localisée le long de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe. La figure 3.11 (c) a été mesurée à un délai de 212 ps, sur un pic d'alignement de I_2 , et la figure 3.11 (d) a été mesurée à un délai de 220 ps, sur un pic de délocalisation planaire de I_2 . En scannant le délai pompe-sonde, on peut ainsi reconstruire la dépendance temporelle de l'alignement. L'inconvénient principal de cette technique est qu'elle nécessite des temps d'acquisition importants, et qu'elle n'est utilisable qu'à très basse pression. Elle est par ailleurs destructive pour l'échantillon moléculaire.

3.2.2 Techniques optiques de mesure d'alignement

Les deux techniques de mesure d'alignement présentées dans cette section sont basées sur des mesures optiques. Ces deux techniques, ainsi que d'autres non présentées dans ce manuscrit [25], [48], ont été développées dans l'équipe PFL [47], [46]. Ces techniques sont complémentaires de la méthode basée sur l'explosion Coulombienne décrite ci-dessus. L'avantage principal de celles-ci réside dans leur simplicité de mise en oeuvre. Par ailleurs, au contraire des techniques d'explosion Coulombienne, la sonde, de faible énergie, ne perturbe pas l'échantillon moléculaire. Un inconvénient discuté ci-dessous est lié au fait que l'alignement est déduit à partir d'une modélisation théorique nécessitant une bonne connaissance des paramètres lasers ainsi que du système moléculaire. De ce point de vue, l'évaluation de l'alignement est donc moins directe qu'avec la méthode d'explosion Coulombienne. Pour obtenir des signaux mesurables, les techniques optiques exigent aussi l'utilisation de densités moléculaires suffisantes. Tandis que ceci limite l'utilisation des méthodes optiques à très basse température rotationnelle, ce point s'est révélé intéressant pour des applications liées à l'alignement produit à plus ou moins haute pression telles que l'étude de relaxations collisionnelles [17] ou de filamentation laser [11]. Ces techniques optiques permettent d'évaluer la quantité $\langle \cos^2\theta \rangle$ à travers la mesure des propriétés optiques du milieu. La contribution dite de Langevin [49] décrit le phénomène orientationnel selon lequel l'indice de réfraction d'un milieu varie lorsque les molécules de celui-ci sont alignées [50], le rendant anisotrope. Selon un axe i donné de l'espace, l'indice de réfraction est donné au premier ordre de la polarisabilité par :

$$n_i^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} \alpha_{ii}, \quad (3.22)$$

avec ρ la densité moléculaire. Nous considérons un alignement produit par une impulsion polarisée selon l'axe z (du laboratoire) avec θ l'angle entre l'axe z et l'axe moléculaire Z . À partir des équations (3.1 et 3.9) on obtient :

$$n_z^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} (\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3)), \quad (3.23)$$

On peut généraliser cette expression à tout axe i selon :

$$n_i^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} (\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2\theta_i \rangle - 1/3)), \quad (3.24)$$

avec θ_i l'angle entre un axe i du laboratoire et l'axe Z moléculaire. L'indice de réfraction selon un axe i peut être déterminé à partir de la relation 3.24 et de la relation géométrique :

$$\sum_{i=x,y,z} \langle \cos^2\theta_i \rangle = 1 \quad (3.25)$$

en posant $\theta_z = \theta$. On notera que l'indice de réfraction linéaire du milieu n_0 est donné par $n_0^2 = 1 + \rho\bar{\alpha}/\epsilon_0$. La relation 3.25 et l'équation 3.24 sont utilisées de façon récurrente pour caractériser l'alignement moléculaire. Les techniques optiques décrites dans les sections suivantes sont sensibles à la modification de l'indice de réfraction (ou à la biréfringence) de l'échantillon. Nous devons donc exprimer ces quantités en fonction de l'alignement. D'après l'équation (3.23), la variation d'indice Δn_z selon l'axe z de polarisation de l'impulsion pompe, devient :

$$(n_0 + \Delta n_z)^2 - 1 = \frac{\rho}{\epsilon_0} (\bar{\alpha} + \Delta\alpha(\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3)), \quad (3.26)$$

ce qui, avec $\Delta n_z \ll n_0$ donne :

$$\Delta n_z \approx \frac{\rho\Delta\alpha}{2n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3), \quad (3.27)$$

On peut déterminer Δn_x et Δn_y à partir de l'équation précédente en changeant θ par θ_x ou θ_y . Un milieu aligné suivant z correspond à un milieu à symétrie axiale dans lequel les directions x et y sont équivalentes, soit $\langle \cos^2\theta_x \rangle = \langle \cos^2\theta_y \rangle$, ce qui, à l'aide de l'équation (3.25), permet d'obtenir la relation :

$$\langle \cos^2\theta_x \rangle - 1/3 = \langle \cos^2\theta_y \rangle - 1/3 = -1/2(\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3). \quad (3.28)$$

A l'aide de l'équation 3.24, on peut exprimer la variation d'indice de réfraction suivant les directions orthogonales x et y à l'axe de polarisation de la pompe :

$$\Delta n_x = \Delta n_y \approx -\frac{\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3), \quad (3.29)$$

En appelant, pour simplifier $\Delta n_{\parallel}$ et $\Delta n_{\perp}$ les variations d'indice parallèles et perpendiculaires à l'axe de polarisation pompe, les équations 3.27 et 3.29 s'écrivent :

$$\Delta n_{\parallel} \approx \frac{\rho\Delta\alpha}{2n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3), \quad (3.30)$$

$$\Delta n_{\perp} \approx -\frac{\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3), \quad (3.31)$$

La technique présentée dans la partie suivante est basée sur la mesure de la biréfringence induite du milieu à l'aide d'une sonde polarisée linéairement à 45° de l'axe de polarisation de la pompe. Celle-ci correspond à la différence $\Delta n_{\parallel} - \Delta n_{\perp} = \Delta n_{bir}$. A l'aide des équations (3.30) et (3.31), on obtient l'expression de la biréfringence :

$$\Delta n_{bir} \approx \frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3). \quad (3.32)$$

Le jeu d'équations 3.30-3.32 permet d'évaluer les signaux produits par les différentes méthodes optiques.

3.2.3 Techniques de mesure de biréfringence

Technique de polarisation 1D

Cette technique a été développée au sein de l'équipe durant la thèse de Vincent Renard [24]. Elle a été appliquée au cours de cette thèse pour l'étude de la mesure de thermalisation ultra rapide présentée §6. Comme expliqué précédemment, cette technique est basée sur la mesure de la biréfringence induite dans un milieu gazeux par une pompe polarisée linéairement. La mesure est réalisée par une impulsion sonde de faible éclairage, polarisée linéairement à 45° de l'axe de polarisation pompe.

La technique est implémentée dans un schéma pompe-sonde, illustré sur la figure 3.12. Les deux impulsions sont générées à l'aide d'une lame séparatrice. Sur chaque trajet sont disposés une lame demi-onde et un polariseur qui permettent de régler l'énergie et de fixer la polarisation. Les deux faisceaux sont focalisés à l'aide d'une même lentille et se croisent avec un angle d'environ 4° dans une cellule de gaz moléculaire. Les faisceaux sont ensuite collimatés à l'aide d'une deuxième lentille convergente. A l'issue de celle-ci, la pompe est bloquée. La mesure de biréfringence est réalisée à l'aide d'un analyseur à fort taux d'extinction disposé après la seconde lentille et dont l'axe de polarisation est réglé orthogonalement à la polarisation initiale de la sonde.⁴ Le milieu moléculaire est rendu biréfringent par l'interaction avec la pompe qui y induit un alignement. Lorsque la sonde se propage dans ce milieu, sa polarisation devient légèrement elliptique, le degré d'ellipticité étant proportionnel à l'alignement. Le détecteur mesure alors un signal. En balayant les délais pompe-sonde à l'aide du coin de cube motorisé disposé sur le trajet de la sonde, nous pouvons mesurer la biréfringence induite résolue en temps et déduire ainsi la dynamique temporelle de l'alignement.

En supposant un déphasage $\Delta\varphi = \varphi_{\parallel} - \varphi_{\perp} \ll 1$, le signal mesuré peut s'exprimer de la manière suivante :

$$I_{sig}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonde}(t - \tau) \Delta n_{bir}^2(t) dt, \quad (3.33)$$

avec I_{sonde} le profil temporel de la sonde, $\Delta n_{bir}(t)$ la biréfringence induite définie par l'équation (3.32). Ce signal homodyne peut s'exprimer selon :

$$S_{homo}(t) \propto I_{sonde}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle(t) - 1/3) \right]^2. \quad (3.34)$$

La figure (3.13) illustre une mesure réalisée dans la molécule d'azote en technique de biréfringence, pour un éclairage de 25 TW.cm⁻². On notera que le facteur de proportionnalité dans l'équation précédente prend notamment en compte l'efficacité de la chaîne de détection du dispositif. De fait, hormis l'utilisation d'une procédure de calibration [51], il n'est pas possible de déterminer le degré d'alignement à partir de l'amplitude du signal. L'alignement est déterminé à travers la forme du signal et non à travers son amplitude. Comme discuté §3.1.5, la forme temporelle du signal est très sensible au degré d'alignement en raison de la présence de l'alignement permanent. En détection homodyne, ceci conduit à une asymétrie entre les pics d'alignement et de délocalisation des transitoires (l'alignement permanent favorisant les pics

4. En l'absence de biréfringence induite par la pompe, le détecteur ne mesure aucun signal.

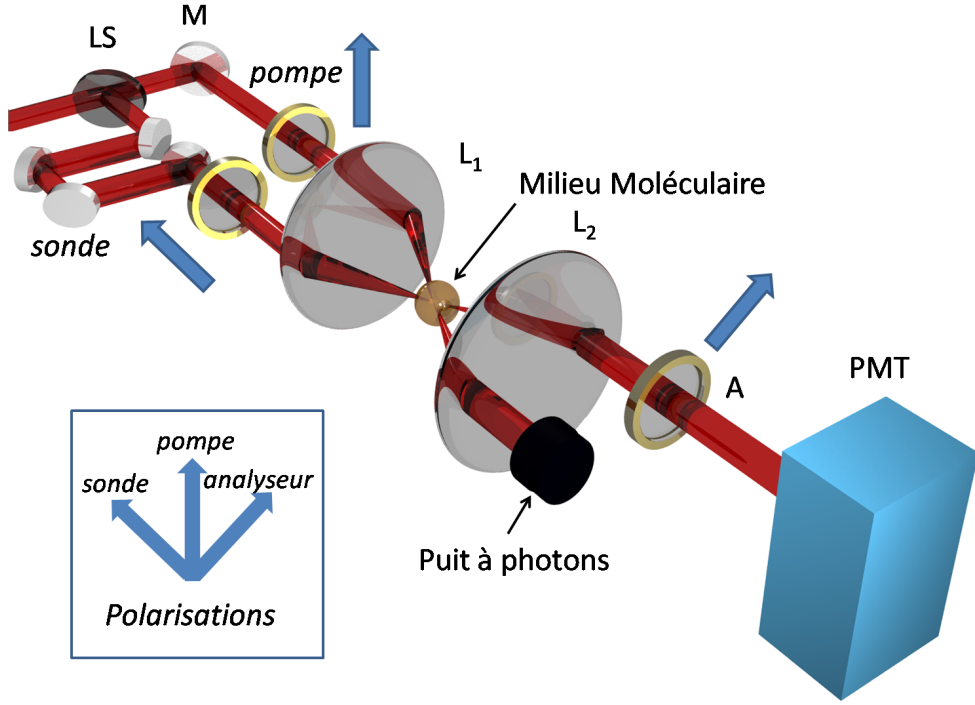


Fig. 3.12: Dispositif expérimental de la technique de mesure de biréfringence. LS : lame séparatrice, M : miroir, L_1 : lentille de focalisation, L_2 : lentille de collimation, A : analyseur, PMT : tube photo-multiplieur

d'alignement aux dépend des pics de délocalisation). Dans le but de déterminer le degré d'alignement, les données expérimentales sont ajustées en utilisant principalement deux paramètres : un facteur d'amplitude et l'éclairement pompe. La quantité $\langle \cos^2\theta \rangle$ conduisant au meilleur accord théorie-expérience est retenue. Cette méthode exige donc la connaissance des paramètres associés au champ laser et au système moléculaire. Le signal expérimental de la figure 3.13 est parfaitement reproduit par les simulations numériques utilisant l'équation 3.34. La partie supérieure de la figure permet d'observer l'alternance des pics de délocalisation et d'alignement ainsi que l'alignement permanent. La figure du dessous révèle l'asymétrie entre pics d'alignement et de délocalisation du signal homodyne. On notera que la prise en compte du profil spatial des lasers implique un moyennage de l'équation 3.34 dans la zone d'interaction pompe-sonde, néanmoins on peut montrer qu'avec des profils Gaussiens et dans un régime d'éclairement intermédiaire, le signal est reproduit de façon satisfaisante par une simulation directe de l'équation 3.34 en supposant un éclairement effectif $\varepsilon_{eff} \approx \varepsilon_{p0}/1.7$ avec ε_{p0} l'éclairement pic du pulse pompe.

L'inconvénient de la mesure homodyne est qu'elle ne donne pas accès au signe de la biréfringence et donc à la nature de l'alignement. Ceci peut être vu au travers de l'équation 3.34 qui ne peut différencier un signal produit par $\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$ d'un signal $\langle \cos^2\theta \rangle < 1/3$. Ceci est confirmé par la figure 3.13 où les pics de délocalisation planaires apparaissent positifs de manière similaire aux pics d'alignement moléculaire. Un moyen de s'affranchir de cette limitation est d'ajouter au signal mesuré une biréfringence statique d'amplitude $\mathcal{P}$. Une telle biréfringence est obtenue en disposant sur le trajet de la sonde entre le polariseur et l'analyseur une lame de verre

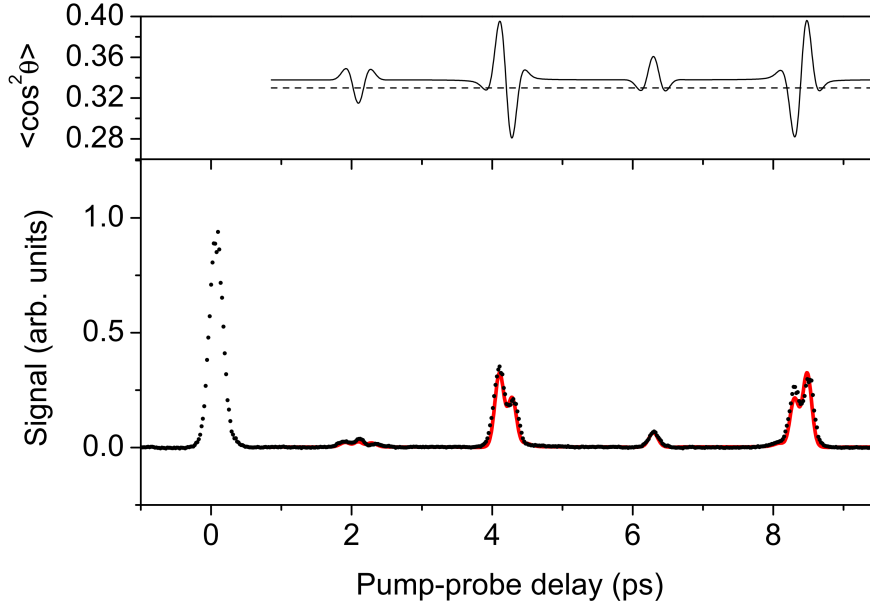


Fig. 3.13: Mesure homodyne par technique de biréfringence dans N_2 pour un éclairement de 25 TW.cm^{-2} et à température ambiante en pointillés noirs. La simulation numérique est montrée en trait plein rouge et la valeur de $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$ est indiquée au dessus

sur laquelle sont appliquées des contraintes mécaniques. La contribution de cette biréfringence additionnelle au signal mesuré s'exprime selon :

$$\begin{aligned}
 S_{\text{hété}}^+(t) &\propto I_{\text{sonde}}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 + \mathcal{P}) \right]^2. \\
 &\propto I_{\text{sonde}}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} ((\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3)^2 + 2\mathcal{P}(\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3) + \mathcal{P}^2) \right].
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

L'équation ci-dessus montre que de cette manière, nous pouvons obtenir un hétérodynage partiel de la mesure. En effet, le terme central dépend directement de $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle - 1/3$. En réitérant la mesure mais en ajustant la biréfringence additionnelle de sorte qu'elle ait une amplitude $-\mathcal{P}$, on obtient une mesure que l'on peut exprimer selon :

$$\begin{aligned}
 S_{\text{hété}}^-(t) &\propto I_{\text{sonde}}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3 - \mathcal{P}) \right]^2. \\
 &\propto I_{\text{sonde}}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} ((\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3)^2 - 2\mathcal{P}(\langle \cos^2 \theta \rangle (t) - 1/3) + \mathcal{P}^2) \right],
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

qui produit une mesure à nouveau hétérodynée partiellement, mais de signe opposée. Une mesure "purement" hétérodynée peut être obtenue en faisant la différence des signaux mesurés dans les deux cas précédents.

$$\begin{aligned}
S_{\text{hété}}(t) &= S_{\text{hété}}^+(t) - S_{\text{hété}}^-(t) \\
&\propto I_{\text{sonde}}(t) \otimes \left[\frac{3\rho\Delta\alpha}{4n_0\epsilon_0} (4\mathcal{P}(\langle \cos^2\theta \rangle(t) - 1/3)) \right].
\end{aligned}
\tag{3.37}$$

Le signal ainsi obtenu est directement proportionnel à $\langle \cos^2\theta(t) \rangle - 1/3$ et donc à l'alignement moléculaire.

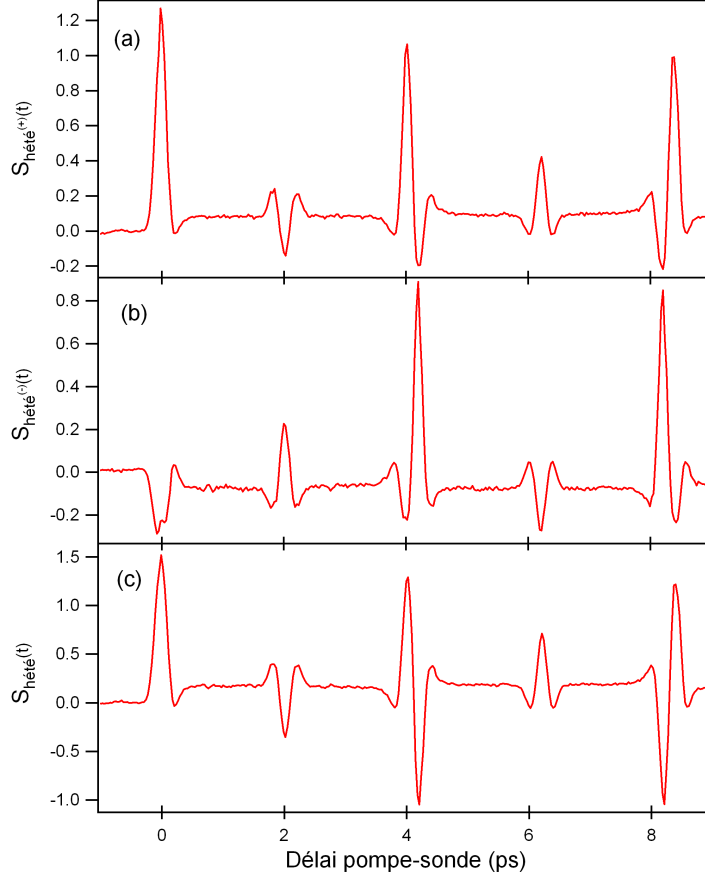


Fig. 3.14: Mesures par technique de biréfringence dans N_2 pour un éclairement pic de $50 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à température ambiante, (a) : avec un hétérodynage positif, (b) : avec un hétérodynage de même valeur mais négatif, (c) : avec un hétérodynage pur

La figure (3.14) illustre cette procédure d'hétérodynage. Les figures (a) et (b) montrent, respectivement, une mesure réalisée avec un hétérodynage positif et négatif, dans les mêmes conditions expérimentales. Nous pouvons voir que les pics de délocalisation ainsi que les pics d'alignement apparaissent avec leurs signes. La figure (c), correspondant à la différence (a) - (b) montre un hétérodynage pur, directement proportionnel à $\langle \cos^2\theta(t) \rangle - 1/3$.

La technique de mesure de biréfringence permet donc d'obtenir des mesures directement proportionnelles à $\langle \cos^2\theta(t) \rangle - 1/3$, mais au prix de deux mesures. Cette technique étant sensible à une biréfringence induite en appliquant des contraintes mécaniques sur une lame de verre, elle est, de la même façon, sensible aux biréfringences résiduelles induites par les contraintes

mécaniques dans les différentes optiques du dispositif. Ce dernier point peut être contraignant dans l'implémentation de la technique. En revanche, la technique n'est pas sensible à un éventuel plasma induit par l'ionisation du milieu du fait de forts éclairagements avec l'impulsion pompe. En effet, le plasma modifie l'indice de réfraction. Celui-ci prend une valeur négative, mais est modifié de façon isotrope, n'induisant donc pas de biréfringence.

3.2.4 Technique de mesure par défocalisation croisée

La technique de défocalisation croisée a été développée au sein de l'équipe, durant la thèse de Vincent Renard [24], [46]. Cette technique exploite la distribution spatiale de molécules alignées liées à la distribution spatiale d'éclairement des faisceaux laser utilisés. Comme montré précédemment, l'alignement moléculaire dépend de l'éclairement. Ainsi, pour un milieu gazeux constitué de molécules linéaires, le degré d'alignement des molécules suit le profil de l'impulsion d'alignement. De fait, l'indice de réfraction de ce milieu suit également le profil de l'impulsion. Une lentille Kerr d'alignement est ainsi produite dans le milieu. Une impulsion sonde de faible éclairement se propageant dans ce milieu va alors voir sa vergence modifiée. La méthode consiste à mesurer ces variations de vergence, résolues en temps, pour avoir accès à la dynamique d'alignement des molécules.

La première condition de la méthode est de se placer dans une gamme d'éclairement où l'alignement moléculaire varie linéairement avec ce dernier (voir Figure 3.7). Ceci permettant d'éviter d'avoir un "aplatissement" du profil d'indice au centre du faisceau du fait de la saturation de l'alignement moléculaire. Ainsi, pour des éclairagements inférieurs à 50 TW.cm^{-2} , le profil d'indice induit par une impulsion de profil Gaussien peut être considéré comme Gaussien également. Celui-ci étant de symétrie radiale, on peut l'exprimer selon :

$$\Delta n_R(r, t) = \Delta n_{R0}(t) \left[\exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \right], \quad (3.38)$$

avec $\Delta n_{R0}(t)$ la contribution rotationnelle de l'indice de réfraction au centre du faisceau et ω_0 le waist du gradient d'indice à $1/e^2$.

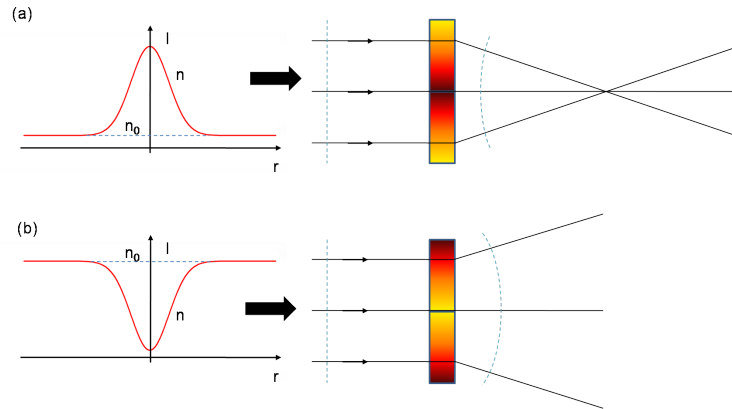


Fig. 3.15: Lentilles Kerr induites par l'alignement moléculaire, (a) Lentille convergente induite par un pic d'alignement, (b) Lentille divergente induite par une délocalisation planaire

Comme le montre la figure (3.15), ces gradients d'indices vont induire des lentilles Kerr. Dans le cas (a), la lentille induite est convergente du fait d'un gradient d'indice positif résultant d'un alignement moléculaire, à l'inverse du cas (b) où une lentille divergente est induite par un gradient d'indice négatif du fait d'une délocalisation planaire.⁵

On considère que le front d'onde d'une impulsion sonde se propageant de manière quasi-colinéaire à la pompe juste avant la zone d'interaction va être modifié lors du passage de cette impulsion à travers les lentilles Kerr induites. Ceci va aboutir, en champ lointain, à la défocalisation du faisceau.

Le montage expérimental pour mesurer cet effet est illustré sur la figure (3.16). Ce montage est du type pompe-sonde avec une impulsion pompe (qui induit l'alignement du milieu moléculaire) et une impulsion sonde (qui permet la mesure par défocalisation). Afin d'observer cette dernière, une mesure par coronographie est mise en place. Le principe est d'apposer un masque sur le trajet du faisceau sonde en champ lointain avant le détecteur. Le diamètre de celui-ci est ajusté de telle sorte que pratiquement aucun signal ne soit détecté en l'absence d'alignement. En présence d'alignement du milieu moléculaire, la lentille Kerr induite va conduire à une défocalisation du faisceau sonde, et à une augmentation de sa taille en champ lointain. Une partie du faisceau va passer à la périphérie du masque et sera détectée, conduisant à la mesure d'un signal.

Le coronographe (ou masque) est interposé entre la lentille de collimation et le détecteur PM. Une ligne à retard motorisée introduite sur le trajet de la sonde permet de balayer les délais pompe-sonde. L'intensité de chacun des bras est ajustée à l'aide d'une lame demi-onde et d'un polariseur. Une lame demi-onde supplémentaire permet de sonder le milieu gazeux avec différentes polarisations linéaires.

Le signal mesuré est donc lié à la variation d'indice le long de l'axe de propagation de l'impulsion sonde. Comme pour la technique de mesure de biréfringence, la mesure obtenue est homodyne. En effet, comme nous nous plaçons en champ lointain, le signal observé résulte toujours d'une défocalisation. La mesure ne permet donc pas de discriminer une délocalisation planaire d'un alignement moléculaire. On peut montrer que le signal mesuré avec une sonde polarisée parallèlement à la polarisation de la pompe peut se mettre sous la forme :

$$S_{\parallel}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonde}(t - \tau) \Delta n_{R0}(t)^2 dt \quad (3.39)$$

Dans le cas d'un faisceau sonde polarisé parallèlement à la pompe, on peut montrer que, sous certaines conditions [46], le signal devient d'après l'équation 3.30 :

$$S(t) \propto I_{pr}(t) \otimes (\Delta n_{\parallel}(r = 0, t))^2 = I_{pr}(t) \otimes (\langle \cos^2 \theta \rangle(r = 0, t) - 1/3)^2, \quad (3.40)$$

On notera que le signal obtenu est lié à l'alignement produit au centre de la zone d'interaction, i.e à l'éclairement pic, et n'est donc pas issu d'un moyennage spatial intrinsèquement pris en compte dans la méthode. La figure (3.17) illustre une mesure réalisée dans le diazote pour un éclairement de 20 TW.cm^{-2} . Cette technique de mesure, n'étant pas sensible à la biréfringence, présente l'avantage de ne pas être soumise aux problèmes rencontrés dans la technique précédente de biréfringence induite dans les optiques par les contraintes mécaniques. En revanche, à l'inverse

5. Dans des conditions standards, la focale non-linéaire associée à la lentille Kerr est typiquement de l'ordre de 1 à 2 mm

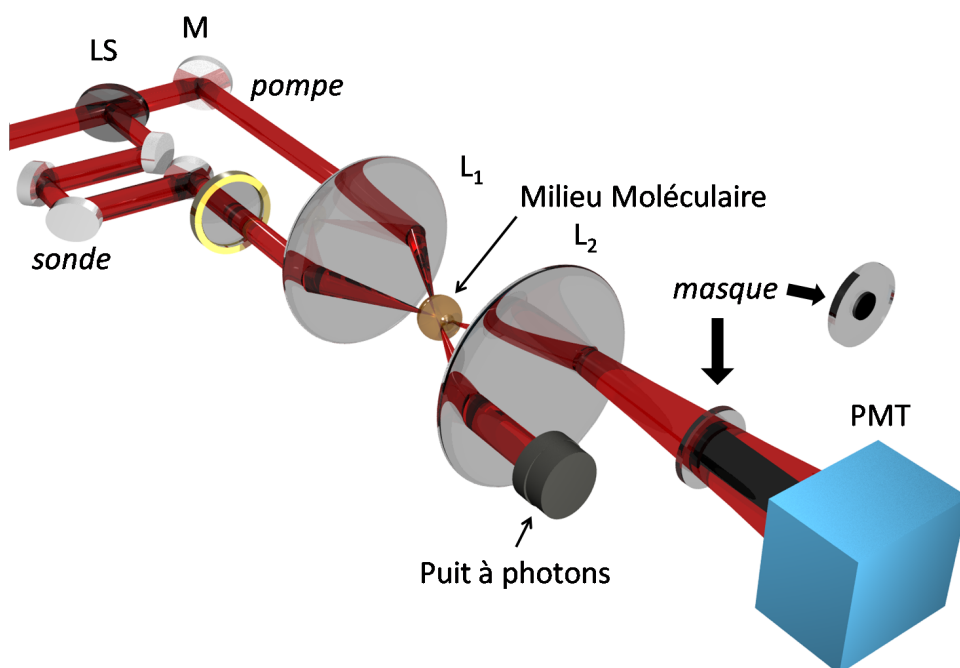


Fig. 3.16: Dispositif expérimental de la technique de mesure par défocalisation croisée. *LS* : lame séparatrice, *M* : miroir, *L₁* : lentille de focalisation, *L₂* : lentille de collimation, *A* : analyseur, *PMT* : tube photo-multiplieur

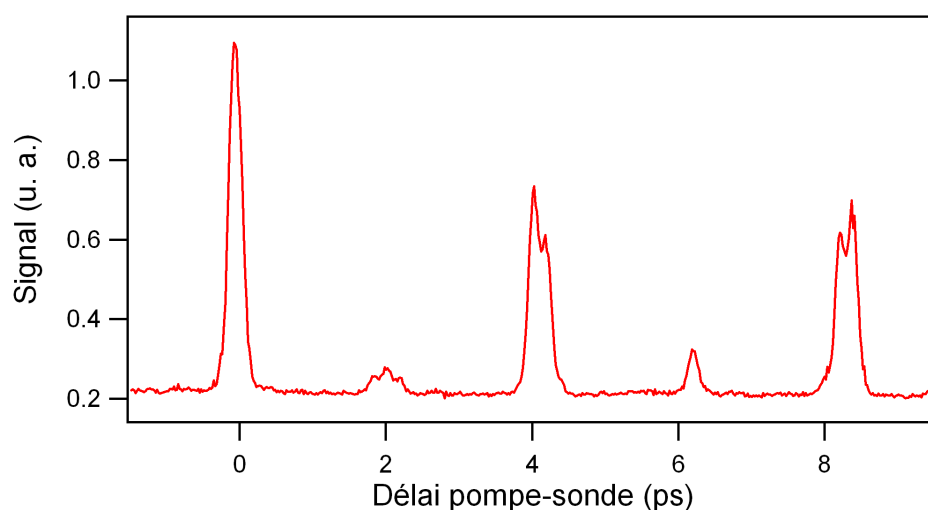


Fig. 3.17: Mesure obtenue par technique de défocalisation croisée dans N_2 à une intensité de 20 TW.cm^{-2}

de la technique de biréfringence, cette technique est sensible au plasma créé par l'ionisation du milieu gazeux. En effet le plasma induit un indice de réfraction négatif et isotrope dans le milieu ionisé. Le signal mesuré résulte dans ce cas de l'alignement moléculaire et de la contribution du plasma. Afin de s'affranchir de cette dernière, il convient d'effectuer les mesures à des éclaircements modérés.

3.3 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter le modèle théorique décrivant l'alignement moléculaire résultant de l'interaction avec un champ laser. Nous avons montré que l'alignement moléculaire pouvait prendre place dans deux régimes différents liés à la durée du champ excitateur. Celui dans lequel l'intégralité des mesures expérimentales réalisées dans cette thèse a été effectué est le régime non-adiabatique dans lequel la durée des impulsions du champ excitateur est très courte devant la période rotationnelle des molécules étudiées. Nous avons présenté les profils d'alignement résolus en temps de différentes molécules. L'influence de certains paramètres tels que la température ou l'éclairement sur l'alignement moléculaire a ensuite été discuté.

Deux techniques de mesure de l'alignement moléculaire ont également été présentées. Parmi ces techniques, nous avons vu que l'une d'entre elle (la technique par explosion Coulombienne) est destructive et se limite au domaine des très basses pressions. Les techniques présentées par la suite sont en revanche toutes des techniques non-intrusives, basées sur la mesure de l'indice de réfraction. Ces techniques permettent de réaliser différents types de mesure liées à l'alignement moléculaire et présentent toutes certains avantages et défauts. Les techniques de mesure de biréfringence ont pour avantage d'être insensibles à la contribution liée à l'ionisation des molécules étudiées, mais sont en revanche affectées par les biréfringences induites dans les optiques du dispositif expérimental. La technique de biréfringence 1D présente l'avantage d'être très simple à mettre en oeuvre, ce qui la rend facilement utilisable. En revanche, ces techniques réalisent la mesure de biréfringence, ce qui est donc une mesure relative et peut s'avérer d'un intérêt moindre s'il s'agit de molécules de géométries complexes possédant différents axes d'alignement. La technique de mesure par défocalisation croisée permet, quant à elle, une mesure directe de la variation d'indice de réfraction élevée au carré selon un axe, ce qui est avantageux par rapport au point soulevé précédemment. Cette technique est en revanche affectée par la contribution du plasma mais pas par les biréfringences résiduelles des optiques du dispositif expérimental, à l'inverse des techniques de mesure de biréfringence. Cette dernière technique présentant également l'avantage d'être relativement simple à mettre en oeuvre.

Suivant les mesures à réaliser, différents choix doivent donc être opérés quant au choix de la technique à mettre en oeuvre pour l'observation de l'alignement moléculaire.

Les deux chapitres suivant vont permettre la description détaillée de deux nouvelles techniques tout-optiques de mesures de l'alignement développées au cours de ma thèse. Le dernier chapitre sera consacré à une application de l'alignement moléculaire puisque nous verrons que celui-ci a été utilisé pour mesurer des élévations de températures ultra-rapides.

4. IMAGERIE 4F NON-LINÉAIRE

Le présent chapitre est dédié à la description d'une nouvelle technique de mesure de l'alignement moléculaire développée au cours de cette thèse. Celle-ci repose sur une méthode de mesure par imagerie 4f cohérente résolue en temps. Cette technique permet de mesurer la phase non-linéaire induite suivant un axe donné. Elle est appliquée ici à un échantillon moléculaire gazeux pour la mesure de l'alignement moléculaire induit en régime non-adiabatique. La mesure étant sensible au signe de la phase non-linéaire, elle offre la possibilité de discriminer un alignement (i.e. $\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$) d'une délocalisation planaire (i.e. $\langle \cos^2\theta \rangle < 1/3$). Ceci confère un intérêt immédiat à la technique par rapport autres techniques présentées dans le chapitre précédent. On notera que la technique de mesure de biréfringence §3.2.3 permet, elle aussi, de retrouver le signe de l'alignement mesuré, mais de façon indirecte, à la différence de la présente technique. Par ailleurs, le fait d'avoir accès à la mesure de l'indice de réfraction et donc de l'alignement selon un axe donné est intéressant. On verra dans ce chapitre que cette propriété est utilisée pour extraire la contribution de l'alignement et du plasma. L'application à des molécules plus complexes pourrait également offrir la possibilité d'une mesure de l'alignement en 2D ou 3D. Le dispositif d'imagerie 4f présenté ici s'inspire de l'effet Zernike, détaillé dans la section suivante. L'effet Zernike inversé, implémenté dans notre dispositif, ainsi que les différences avec l'effet Zernike "classique", sont discutés en §4.2. Après avoir présenté les résultats que nous avons obtenu dans CO₂, nous montrerons que cette technique permet non seulement de mesurer l'alignement moléculaire, mais également le plasma induit. Un modèle semi-analytique permettant de reproduire les mesures sera également détaillé.

4.1 L'Effet Zernike

4.1.1 Historique

L'effet Zernike est à la base de l'invention du microscope par contraste de phase, mis au point par Frits Zernike en 1930. Cette invention lui valu en 1953 le prix Nobel. Le principe est de convertir une variation de phase, d'indice de réfraction ou épaisseur de l'échantillon en une différence de contraste, ainsi les déphasages subis par une onde traversant un échantillon transparent apparaissent contrastés. Cet effet est à la base de la technique de microscopie par contraste de phase, aujourd'hui très largement répandue.

4.1.2 Principe de la microscopie à contraste de phase

L'intérêt d'un tel instrument est d'obtenir des images contrastées de petits objets transparents tels que des cellules ou tissus biologiques fins (et donc naturellement non contrastées en imagerie en champ clair). Ces images sont obtenues en utilisant comme mécanisme de contraste

le déphasage accumulé à la traversée de l'échantillon par la lumière. Ces images fournissent donc une information sur l'épaisseur optique des objets traversés (Figures 4.1 et 4.2). Néanmoins, cette technique ne peut être utilisée avec des objets épais car l'interprétation des images est très compliquée, de plus les différents phénomènes de diffraction induits brouillent les informations fournies.

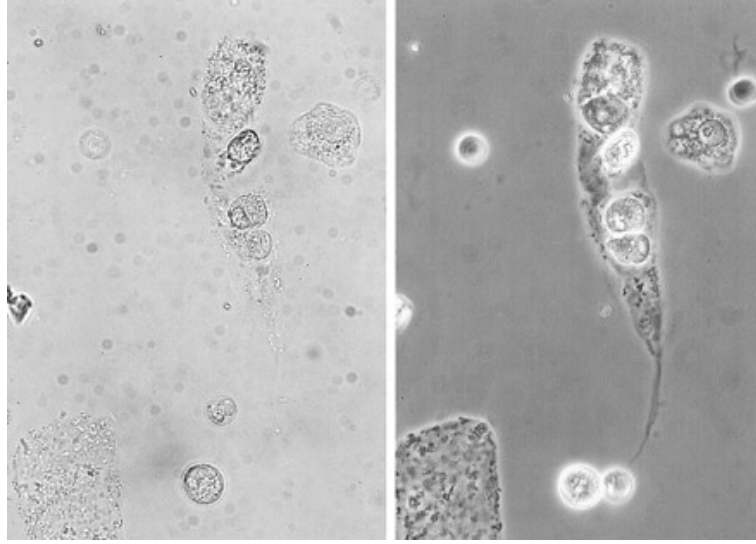


Fig. 4.1: A gauche : photographie prise par microscopie champ clair de cellules non pigmentées ; à droite : photographie prise par microscopie par contraste de phase des mêmes cellules (source : www.phiab.se)

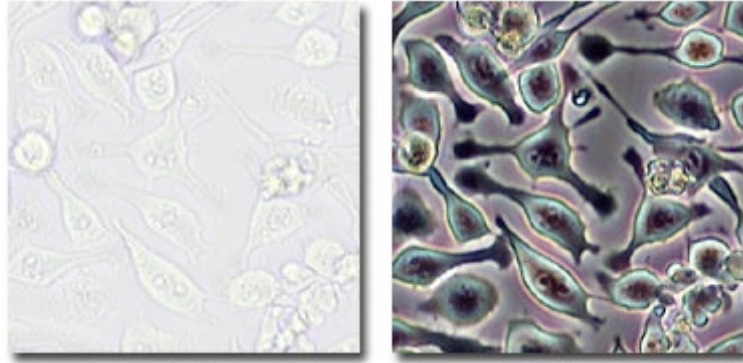


Fig. 4.2: A gauche : photographie prise par microscopie champ clair de cellules de cerveau humain ; à droite : photographie prise par microscopie par contraste de phase des mêmes cellules (source : site Nikon <http://www.microscopyu.com>)

Afin d'obtenir l'effet désiré, l'idée de Zernike fut de faire interférer le faisceau lumineux traversant l'objet avec un faisceau direct (i.e. une partie du faisceau n'ayant pas vu l'objet) (voir le schéma de principe figure 4.3). On peut montrer cet effet, de manière qualitative, de la façon suivante :

Supposons qu'une onde plane et monochromatique d'amplitude $U_i = 1$ traverse un objet transparent, cet objet va induire une faible variation de phase $\varphi(x, y)$, l'amplitude de l'onde

transmise s'écrit alors :

$$U_t = \exp(j\varphi(x, y)). \quad (4.1)$$

L'intensité d'une telle onde s'exprime de la manière suivante :

$$I_t = |\exp(j\varphi(x, y))|^2 = 1. \quad (4.2)$$

L'expression de l'intensité de l'objet observé est constante quelles que soient les variations de phase induites, de sorte qu'un tel objet est invisible avec un microscope classique.

Par technique de contraste de phase, il est en revanche possible de traduire ce très faible déphasage en une modulation de l'intensité du faisceau émergent. Pour ce faire, reprenons l'expression de la transmittance de l'objet traversé :

$$E_1(x, y) = \exp(j\varphi(x, y)) \approx 1 + j\varphi(x, y). \quad (4.3)$$

L'onde émergente possède donc un fond homogène et des composantes dépendantes de $\varphi(x, y)$ en quadrature de phase. Dans le plan focal image de l'objectif du microscope, le champ s'écrit comme la transformée de Fourier du champ dans le plan focal objet. On prend soin de placer dans ce plan l'objet à analyser, on a alors dans ce plan intermédiaire :

$$E_2 = TF[E_1(x, y)] \approx \delta(u, v) + j\Phi(u, v), \quad (4.4)$$

où u et v sont les coordonnées spatiales conjuguées dans le plan de Fourier et δ la fonction Delta de Dirac. Dans ce plan de Fourier dans lequel va être focalisé le faisceau de lumière, chacune des composantes de ce dernier va être localisée à un endroit bien précis. Ainsi, le fond homogène va être focalisé exclusivement au centre de ce plan, alors que les composantes spectrales dépendantes de $\varphi(x, y)$ vont être diffractées hors de l'axe optique.

Il est alors possible de réaliser un filtrage spatial dans ce plan pour avoir une action différentiable sur les deux termes de l'expression 4.4 du champ. C'est sur ce principe que repose la technique de contraste de phase (Figure 4.3).

Le principe est de déphaser le fond homogène ($\delta(u, v)$ dans le spectre) de $+\pi/2$ ou $-\pi/2$ par rapport aux composantes à haute fréquence spatiale. Pour ce faire, un objet de phase est placé dans le plan focal. Celui-ci est constitué d'une lame au centre de laquelle est déposée une mince surépaisseur de verre, dont l'indice et l'épaisseur produisent le déphasage de $+\pi/2$ ou $-\pi/2$ souhaité (Figure 4.4).

Après filtrage, le champ dans le plan de Fourier devient alors, pour un déphasage de $\pi/2$:

$$E(u, v) \approx j\delta(u, v) + j\Phi(u, v) = j(\delta(u, v) + \Phi(u, v))^1. \quad (4.5)$$

Si on applique déphasage de $-\pi/2$, l'équation 4.5 devient :

$$E(u, v) \approx -j\delta(u, v) + j\Phi(u, v) = j(-\delta(u, v) + \Phi(u, v)). \quad (4.6)$$

1. En d'autres termes, les composantes de haute fréquence spatiale sont remises en phase avec le fond homogène. Ceci va permettre de les faire interférer et ainsi obtenir un contraste dans l'image.

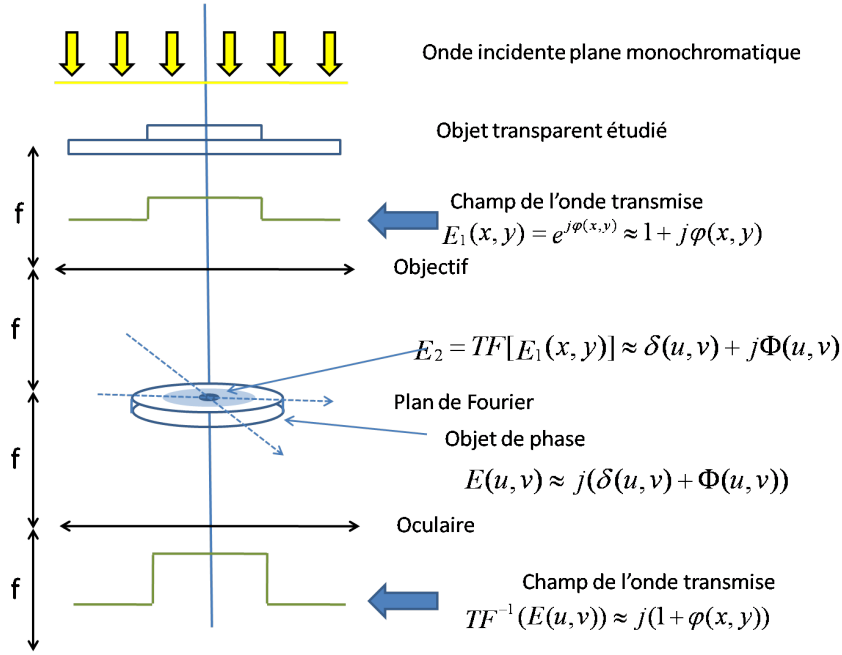


Fig. 4.3: Principe du microscope par contraste de phase

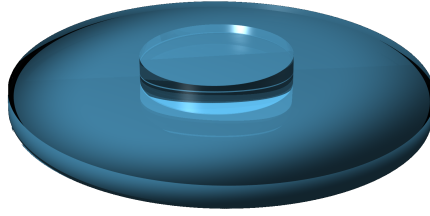


Fig. 4.4: Illustration de l'objet de phase utilisé dans la technique de contraste de phase

Afin de reconstituer l'image, un détecteur est placé dans le plan focal image d'un oculaire dont le plan focal objet et le plan de Fourier défini précédemment sont confondus. Dans le plan d'imagerie, le champ résulte donc d'une transformée de Fourier Inverse du champ dans le plan de Fourier. Ce champ prend donc la forme suivante :

$$TF^{-1}(E(u, v)) \approx j(\pm 1 + \varphi(x, y)). \quad (4.7)$$

L'intensité de l'onde transmise est alors exprimée selon :

$$I_t(x, y) = |j(\pm 1 + \varphi(x, y))|^2 = 1 \pm 2\varphi(x, y) + \varphi(x, y)^2 \approx 1 \pm 2\varphi(x, y). \quad (4.8)$$

L'intensité vue dépend alors des variations de phases induites par l'objet étudié, cette technique ayant l'avantage de relier linéairement ces variations à l'intensité observée, dans la mesure où elles restent d'amplitude modérée comme discuté ci-après (voir référence [52]).

4.2 L'Effet Zernike Inversé et l'Imagerie 4f non-linéaire

Le schéma décrit précédemment est bien adapté à la mesure de phases linéaires mais pas directement à la mesure de phases non-linéaires. En 2004, Boudebs et Cherukulappurath [53] ont développé une variante de cette technique afin de caractériser la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire de verres chalcogénures. Dans cette technique, c'est la phase produite par effet non-linéaire dans le plan focal de Fourier du système 4f qui est à mesurer, alors que le faisceau de référence est préalablement spatialement modifié par un objet de phase calibré. On parle alors « d'effet Zernike inversé ». Ils ont montré qu'il était possible, par cette technique, d'accéder à l'information sur la phase non-linéaire induite. En 2008, cette technique a été implémentée dans un schéma pompe-sonde pour mesurer les nonlinéarités optiques et dynamiques de liquides Kerr [54].

Dans le cadre de cette étude, nous appliquons une méthode similaire afin de mesurer des réponses retardées liées à l'alignement moléculaire en milieu gazeux.

4.2.1 Principe de l'Imagerie 4f non-linéaire

Cette technique, comme mentionné précédemment, a été développée par *Boudebs et al* pour la caractérisation de propriétés optiques non-linéaires i.e la mesure d'indices non-linéaires n_2 . Le but était de développer une technique alternative aux deux principales techniques Mach Zender Technique [55] et Z-scan technique [56]. Comme expliqué par les auteurs [57], l'inconvénient de la technique MZT est la complexité du dispositif, particulièrement lors de l'utilisation de faisceaux instables. La technique Z-scan, quant à elle, n'est pas bien adaptée à la mesure d'indices n_2 dépendant de l'intensité.² En effet, dans ce cas, le fait de déplacer l'échantillon dans le faisceau modifie l'éclairement vu par ce dernier, et produit une valeur de n_2 correspondant à un éclairement moyen autour du plan focal. *Boudebs et al* ont ainsi développé dans [53] une technique appelée Non linear Imaging Technique (NIT) dont le schéma de principe est équivalent à celui de l'effet Zernike inversé mais sans objet de phase. La méthode NIT présente l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre avec la possibilité d'étudier des matériaux présentant un indice non linéaire n_2 dépendant de l'intensité. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle ne donnait pas accès au signe de l'indice non linéaire. *Boudebs et al* ont montré [53] qu'en ajoutant un objet de phase au dispositif expérimental, il était possible de s'affranchir de cette contrainte. Le schéma correspond donc à un effet Zernike Inversé (voir figure 4.5).

Dans notre étude, la technique a été appliquée pour caractériser la phase non-linéaire induite dans un échantillon moléculaire gazeux soumis à un rayonnement laser intense. Les réponses étudiées étant retardées, nous l'avons implémentée dans une expérience pompe-sonde résolue en temps (Figure 4.6).

Le principe est le suivant : un premier faisceau "pompe" (de 8-10 mm de diamètre environ) de forte intensité et de profil spatial gaussien interagit avec un milieu gazeux, y induisant l'alignement et ainsi une phase non-linéaire que l'on veut caractériser. Avec nos paramètres expérimentaux, la pompe focalisée a un waist d'environ 25 μm dans le plan de Fourier. Un second faisceau, décalé temporellement (comme réalisé par les auteurs de [58]), est ensuite utilisé pour sonder le milieu gazeux. Cette sonde est de très faible intensité afin de ne pas induire elle-même de

2. dans la référence [56], cette dernière était attribuée à la présence de susceptibilité non-linéaire d'ordre 5

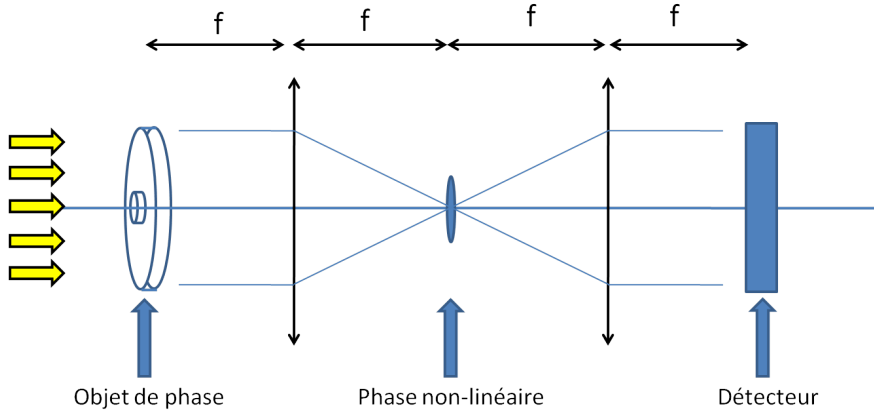


Fig. 4.5: Schéma de principe de l'effet Zernike Inversé

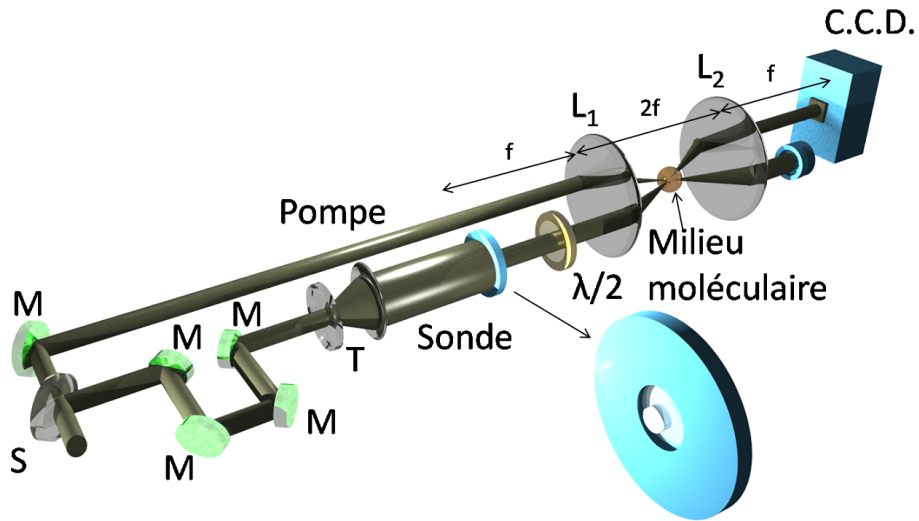


Fig. 4.6: Représentation du dispositif expérimental d'imagerie 4f, avec S : lame séparatrice, M : miroirs, T : télescope, C.C.D. : caméra CCD, L1 et L2 : lentilles convergentes, l'objet de phase utilisé est représenté agrandi

phase non-linéaire et son profil proche de celui d'un Top-Hat (c'est à dire homogène spatialement) afin d'offrir la meilleure sensibilité possible [57]. L'objet de phase a été fabriqué à l'Université de Bourgogne. Le substrat utilisé est une lame de SiO_2 d'un quart de pouce d'épaisseur et d'un pouce de diamètre sur laquelle a été déposé par technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) une couche de SiO_2 de 147 nm d'épaisseur moyenne et de 1.23 mm de diamètre (voir figure 4.7).

Le champ électrique du faisceau sonde, après avoir traversé l'objet de phase tel que celui décrit précédemment, va être filtré spatialement dans le plan de Fourier par la zone modifiée par la pompe lors de sa propagation dans le milieu gazeux. De ces modifications vont résulter une modulation spatiale de l'éclairement du faisceau sonde dans le plan d'imagerie³. On notera que

3. Sans pompe, il n'y a pas de filtrage et l'image obtenue correspond à l'objet de phase, c'est à dire à une image non contrastée (à la diffraction des bords près)

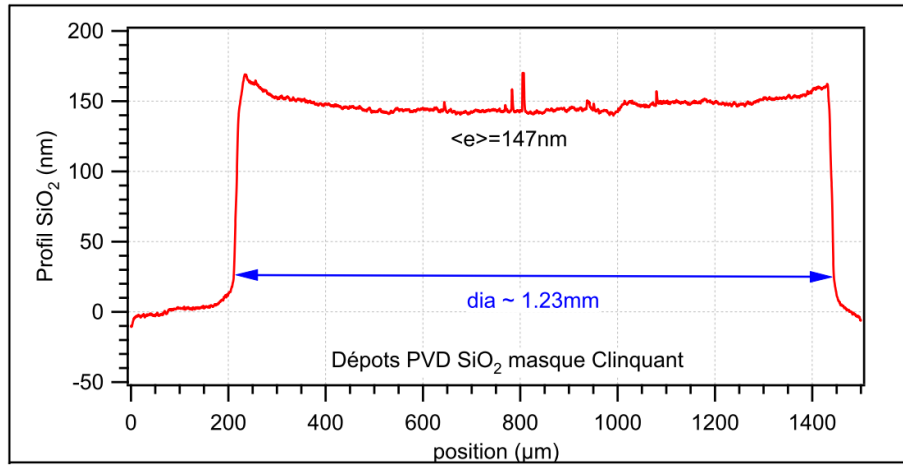


Fig. 4.7: Mesure réalisée par profilométrie du dépôt de SiO_2 réalisé par PVD pour la réalisation de l'objet de phase utilisé lors de cette étude.

la première lentille convergente du dispositif a un rôle double, elle permet à la fois de focaliser le faisceau pompe dans le milieu gazeux et d'obtenir les déphasages non linéaires à étudier, mais également de réaliser la première transformée de Fourier sur le faisceau sonde.

Comme montré en section suivante, le fait d'imager l'objet de phase et non le déphasage non-linéaire à étudier conduit à l'observation de deux zones distinctes : la couronne périphérique d'intensité égale à l'intensité du faisceau incident, et le disque central d'intensité modulée par la phase non-linéaire à caractériser. Un exemple de résultat obtenu par le dispositif présenté est illustré en Figure 4.8.

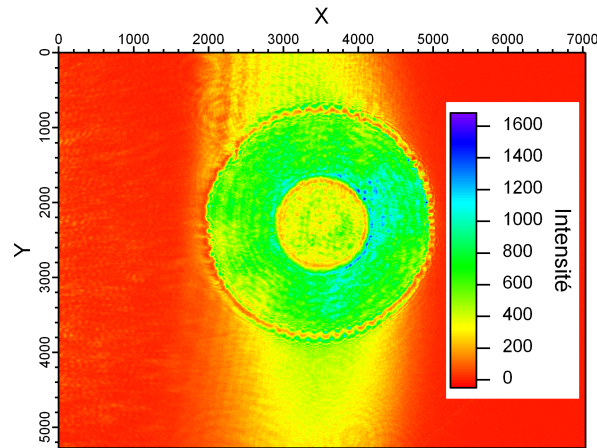


Fig. 4.8: Photographie de l'objet de phase imagé à l'issue du dispositif d'imagerie 4f dans CO_2 avec moyennage sur 60 tirs

On distingue nettement sur cette photographie les deux zones mentionnées, apparaissant clairement contrastées. Les lobes de couleur jaune au dessus et en dessous de l'image de l'objet de phase sont dus au phénomène de défocalisation croisé en géométrie non collinéaire (§3.2.4). Une coupe horizontale passant par le centre de l'objet imagé est illustrée Figure 4.9.

Cette coupe illustre les différences d'intensités entre le disque central d'intensité modulée par

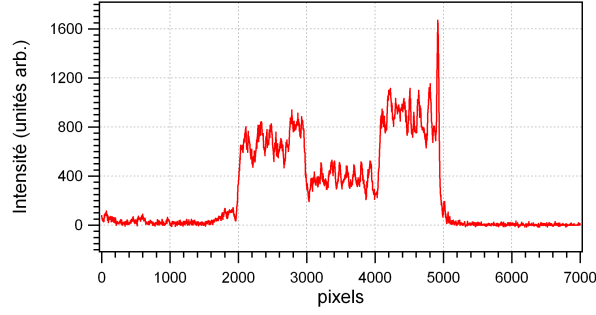


Fig. 4.9: Coupe horizontale passant par le centre de l'objet imagé de la Figure 4.8

la phase non-linéaire induite et l'anneau périphérique n'ayant pas subi cette phase. Le signal extrait de ce type de photographie correspond à la différence normalisée de l'éclairement moyen sur les deux surfaces délimitées : $S = (S_{\text{disque central}} - S_{\text{anneau périphérique}}) / S_{\text{anneau périphérique}}$.

Dans la section suivante, une description théorique du signal obtenu par le montage précédent est décrite.

4.2.2 Analyse théorique

Dans cette partie nous présentons un modèle semi-analytique développé afin de reproduire nos mesures d'alignement moléculaire. C'est ce modèle qui a permis d'obtenir les traces théoriques présentées sur les Figures 4.12 et 4.13. Dans la description de ce modèle, nous décrirons d'abord l'action de la pompe qui induit l'alignement moléculaire, et donc les phases non-linéaires étudiées. Nous expliciterons ensuite l'expression du champ sonde ayant subi les déphasages dus à l'alignement moléculaire.

Considérons d'abord un faisceau pompe initialement Gaussien en entrée du dispositif, son champ s'exprime :

$$E_p(r, t) = \epsilon_p(t) \exp(-r^2/\omega_0^2) \exp(i\omega t) \quad (4.9)$$

avec ω_0 le waist du faisceau à $1/e^2$ en intensité, $\epsilon_p(t)$ l'enveloppe du faisceau pompe, et r la coordonnée spatiale radiale.

Lorsque ce faisceau traverse la première lentille du dispositif, celui-ci subit une transformée de Hankel/Fourier. Le champ dans le plan de Fourier s'exprime donc, en coordonnée radiale spatiale u selon :

$$E_p(u, t) = 2\pi \int_0^\infty E_p(r, t) J_0(2\pi r u) r dr \quad (4.10)$$

avec $u = r/\lambda f$ la fréquence radiale exprimée dans le plan de Fourier, et J_0 la fonction de Bessel d'ordre 0.

Ce champ va induire dans le milieu gazeux un alignement des molécules, induisant une variation d'indice $\Delta n_{\parallel}$ dans la direction de polarisation de la pompe. Cette variation d'indice s'exprime selon 3.30 par :

$$\Delta n_{\parallel}(u, t) = \frac{N\Delta\alpha}{2\epsilon_0} (\langle \cos^2\theta \rangle (u, t) - 1/3), \quad (4.11)$$

avec N la densité moléculaire et $\Delta\alpha$ l'anisotropie de polarisabilité. $\langle \cos^2\theta \rangle - 1/3$ a été calculé par résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire en régime de champ fort.

Dans la direction perpendiculaire à la polarisation de la pompe cette variation d'indice s'exprime selon 3.31 par :

$$\Delta n_{\perp}(u, t) = -1/2\Delta n_{\parallel}(u, t). \quad (4.12)$$

Le faisceau sonde ayant subi les déphasages induit par la pompe est imagé. Nous allons maintenant exprimer le champ sonde lors de son cheminement dans le système 4f. On considère, pour ce faisceau sonde, une onde incidente d'amplitude unitaire linéairement polarisée, avec un profil aplani par le télescope, considéré comme TOP-HAT. La transformée de Hankel/Fourier du champ de l'onde issue de l'objet de phase s'exprime selon [59] :

$$t(u) = \left(\frac{2J_1(2\pi u R_a)}{2\pi u R_a} + \rho^2 [\exp(j\varphi_L) - 1] \frac{2J_1(2\pi u \rho R_a)}{2\pi u \rho R_a} \right), \quad (4.13)$$

avec R_a le rayon de l'ouverture totale, $\rho = L_p/R_a$, avec L_p le rayon de la surépaisseur (voir Figure 4.10), φ_L la phase linéaire induite par la traversée de l'objet de phase, et J_1 la fonction de Bessel de premier ordre.

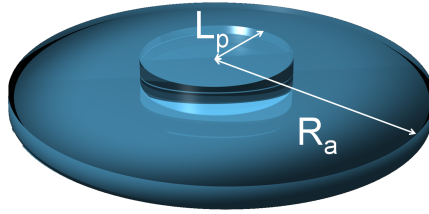


Fig. 4.10: Représentation de l'objet de phase

Le champ associé s'exprime alors :

$$E_s(u, t, \tau) = t(u)\epsilon_s(t - \tau)\exp(iw(t - \tau)), \quad (4.14)$$

avec τ le délai pompe-sonde, et ϵ_s le profil temporel de l'enveloppe de l'impulsion sonde.

La traversée du milieu non-linéaire va induire le déphasage à mesurer sur le faisceau sonde :

$$\varphi_{NL} = \frac{2\pi\Delta n(u, t)L}{\lambda} \quad (4.15)$$

avec, dans le cas présent, $\Delta n(u, t)$ la variation d'indice de réfraction induite par l'alignement moléculaire telle qu'exprimée équations 4.11 ou 4.12, selon que la polarisation sonde est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation pompe. L désigne la longueur d'interaction du milieu non-linéaire.

A l'issue de la seconde lentille, le champ électrique du faisceau sonde s'exprime selon :

$$E_{s \text{ out}}(r, t, \tau) = \epsilon_s(t - \tau) \left[\text{circ} \left(\frac{r}{R_a} \right) + (e^{j\varphi_L} - 1) \times \text{circ} \left(\frac{r}{L_p} \right) + \alpha(r, t) \right] \quad (4.16)$$

avec $\text{circ}(x)$ la fonction circulaire égale à 1 si le rayon x est inférieur ou égal à 1 et égale à zéro dans les autres cas. $\alpha(r, t) = a_0(r, t) + (e^{j\varphi_L} - 1)a_1(r, t)$ est la fonction qui représente la modification du champ du fait de l'alignement moléculaire induit par la pompe avec :

$$a_j(r, t) = \int_0^\infty (e^{j\varphi_{NL}(v_j, t)} - 1) J_0(v_j r / R_a) J_1(v) dv \quad (4.17)$$

avec $v_0 = 2\pi u R_a$ et $v_1 = v_0 / \rho$. La caméra CCD mesure l'intensité du champ $E_{s \text{ out}}(r, t, \tau)$ intégrée sur son temps de réponse :

$$I(r, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |E_{s \text{ out}}(r, t, \tau)|^2 dt. \quad (4.18)$$

L'équation 4.18 donne la valeur de l'intensité sur la caméra CCD pour chaque anneau de rayon r et en fonction du délai pompe-sonde τ . La quantité S mesurée sur la Figure 4.8 représente la différence d'intensité sur la caméra CCD entre la zone délimitée par l'objet de phase (qu'on appellera S_{po} , de rayon L_p sur la Figure 4.10) et l'anneau périphérique qui correspond à la surface de l'ouverture (de rayon R_a sur la Figure 4.10) à laquelle est retranchée S_{po} . On nommera S_{ca} cette dernière surface. Afin d'exprimer chacune de ces surfaces dans notre modèle on calcule les quantités :

$$S_{po}(\tau) = \frac{\int_0^{L_p} 2\pi r I(r, \tau) dr}{\int_0^{L_p} 2\pi r dr} \quad (4.19)$$

et

$$S_{ca}(\tau) = \frac{\int_{L_p}^{R_a} 2\pi r I(r, \tau) dr}{\int_{L_p}^{R_a} 2\pi r dr}. \quad (4.20)$$

Le signal mesuré S correspond à la quantité :

$$S = (S_{po} - S_{ca}) / S_{ca}. \quad (4.21)$$

Cette valeur est directement proportionnelle à la phase non-linéaire induite dans la limite où $\Phi_{NL} \leq 4.2$ rad (voir référence [59]).

En faisant varier le délai entre la pompe et la sonde, il est alors possible de reconstituer une trace sur laquelle apparaissent les transitoires d'alignement décrits en Chapitre 1. Des mesures expérimentales de telles traces sont présentées dans la section suivante.

4.2.3 Résultats dans CO_2

Nous avons effectué des mesures dans CO_2 gazeux par imagerie 4fNL et obtenu des traces telles que décrites précédemment. La Figure 4.11 illustre des mesures réalisées à deux intensités, avec la pompe et la sonde polarisées parallèlement.

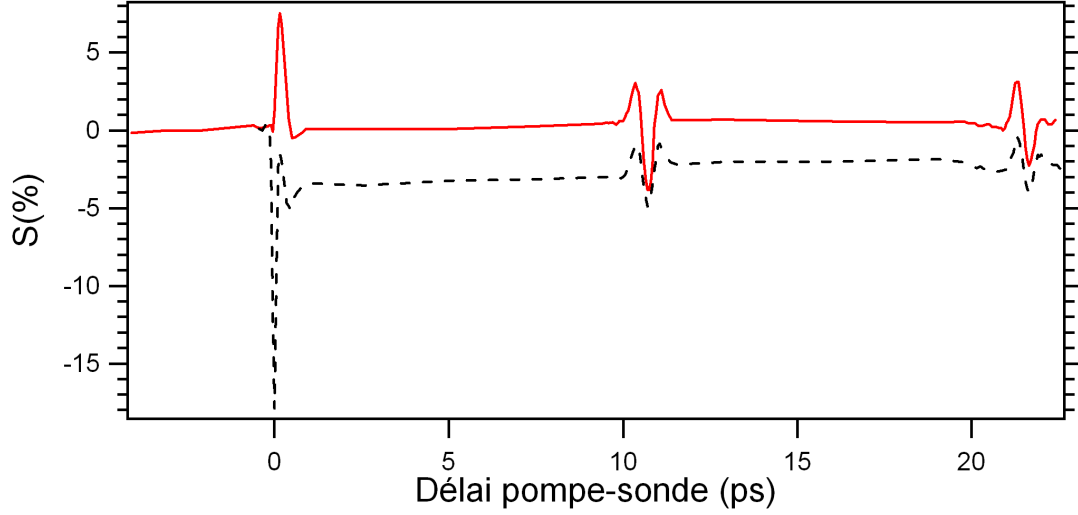


Fig. 4.11: Mesures réalisées par imagerie 4f dans CO_2 ; rouge : pour une intensité de la pompe $< 20 \text{ TW/cm}^2$; noir : pour une intensité de la pompe $> 40 \text{ TW/cm}^2$

Ces traces ne sont pas seulement liées à l'alignement moléculaire, car, comme décrit de manière plus précise dans la suite du paragraphe, le signal mesuré résulte du déphasage associé à deux composantes. Une est liée à l'alignement moléculaire, l'autre liée au plasma. En effet, on retrouve, sur les deux mesures, la forme caractéristique des transitoires d'alignement de la molécule CO_2 tels que décrits dans le Chapitre 1. Cependant, on observe que, si la mesure à faible intensité présente une ligne de base localisée autour de $S = 0 \%$, la ligne de base de la mesure à forte intensité apparaît à des valeurs négatives de S . Cette contribution ne peut être associée à l'alignement permanent puisqu'elle correspond à des déphasages négatifs. Cette ligne de base est en fait liée au plasma produit par la pompe qui induit une variation d'indice négative et isotrope. Ce plasma est le résultat de l'ionisation des molécules du milieu par la pompe à forte intensité. Il est possible, dans l'expression des signaux mesurés, de décorréler chacune de ces contributions. Ainsi, pour ce qui est de la contribution de l'alignement moléculaire, on sait, d'après le chapitre 3, que la pompe polarisée linéairement et focalisée dans le milieu gazeux induit un alignement des molécules du milieu et des variations d'indice de réfraction différentes dans les directions parallèle et orthogonale à la polarisation de la pompe (4.12).

Suivant la polarisation de la sonde (parallèle ou orthogonale à la polarisation de la pompe), le signal mesuré S va donc varier et peut s'exprimer sous la forme :

$$S_{\parallel} \propto (\Delta n_{\parallel}(t) + \Delta n_{\text{plasma}}) \otimes I_{\text{sonde}}(t) \quad (4.22)$$

$$S_{\perp} \propto (\Delta n_{\perp}(t) + \Delta n_{\text{plasma}}) \otimes I_{\text{sonde}}(t) \quad (4.23)$$

avec I_{sonde} l'intensité de la sonde. On notera que l'on peut écrire ces équations sous cette forme en raison de la linéarité du signal avec la phase non-linéaire, et donc avec l'indice de réfraction, comme mentionné précédemment [52].

En combinant les expressions 4.22 et 4.23, il apparait donc la possibilité de séparer chacune des composantes afin d'extraire le signal lié à l'une ou l'autre. Ainsi, pour extraire le signal lié à l'alignement moléculaire seul $S_{alignement}$, on combine 4.22 et 4.23 de la manière suivante :

$$S_{alignement} = 2/3(S_{\parallel} - S_{\perp}) \propto \Delta n_{\parallel}(t) \otimes I_{sonde}(t). \quad (4.24)$$

Pour extraire le signal lié au plasma seul S_{plasma} , on combine 4.22 et 4.23 de la manière suivante :

$$S_{plasma} = 1/3(S_{\parallel} + 2S_{\perp}) \propto \Delta n_{plasma} \otimes I_{sonde}(t). \quad (4.25)$$

Un autre effet notable, visible sur les mesures de la Figure 4.11, est l'évolution du pic Kerr électronique (pic apparaissant lorsque la pompe et la sonde sont synchrones, soit pour $\tau \sim 0$). Celui-ci est positif pour la mesure à faible intensité, alors qu'il apparait négatif et d'amplitude beaucoup plus importante dans le cas de la mesure à plus forte intensité. Des mesures supplémentaires de ce délai particulier dans d'autres gaz (Ar, N₂, Kr et O₂) ont été également réalisées grâce à ce dispositif. Ces mesures seront présentées et ce point discutés dans l'annexe dédiée aux mesures des indices Kerr d'ordres élevés (HOKE).

Les figures 4.12 (a) et 4.13 (a) illustrent des traces expérimentales obtenues avec la polarisation sonde soit parallèle, soit perpendiculaire à la pompe dans CO₂. Sur ces traces, nous nous sommes limités à la mesure des deux premiers transitoires afin de maintenir des conditions expérimentales stables. Les figures 4.12 (b) et 4.13 (b) présentent un traitement des signaux bruts (figures (a)) afin d'extraire la contribution liée à l'alignement moléculaire et au plasma via les équations (4.24) et (4.25).

Les traces associées à l'alignement ont alors été modélisées à l'aide des équations (4.19) et (4.20) en calculant la phase non linéaire induite par le faisceau pompe dans le plan de Fourier. Dans notre calcul, nous ne nous intéressons qu'au signal post-impulsionnel, c'est pourquoi nous n'avons considéré que la phase non-linéaire due à l'effet Kerr rotationnel (l'effet Kerr électronique ayant lieu autour du délai zéro, n'a pas été considéré ici).

La contribution liée au plasma n'a pas non plus été modélisée. On notera que si l'alignement moléculaire est linéaire avec l'intensité (voir Chapitre 3), le processus de génération de plasma à 800 nm est quant à lui hautement non-linéaire. Il apparait donc difficile de l'inclure dans les simulations compte tenu de la précision requise au modèle le décrivant. Nous n'avons donc inclus que l'alignement moléculaire dans la modélisation théorique réalisée.

Plusieurs résultats sont illustrés en figures 4.12 (b) et 4.13 (b). On constate d'abord qu'il existe un très bon accord entre les signaux d'alignement mesurés expérimentalement et ceux calculés. On observe un faible décalage vertical de la ligne de base des signaux d'alignement qui croît avec l'intensité, celui-ci est lié à l'alignement permanent. Il s'oppose au plasma (de signe négatif) mais d'amplitude fortement moindre, il n'était ainsi pas visible dans les traces brutes (Figures 4.11). Une légère décroissance au cours du temps de l'amplitude des transitoires d'ali-

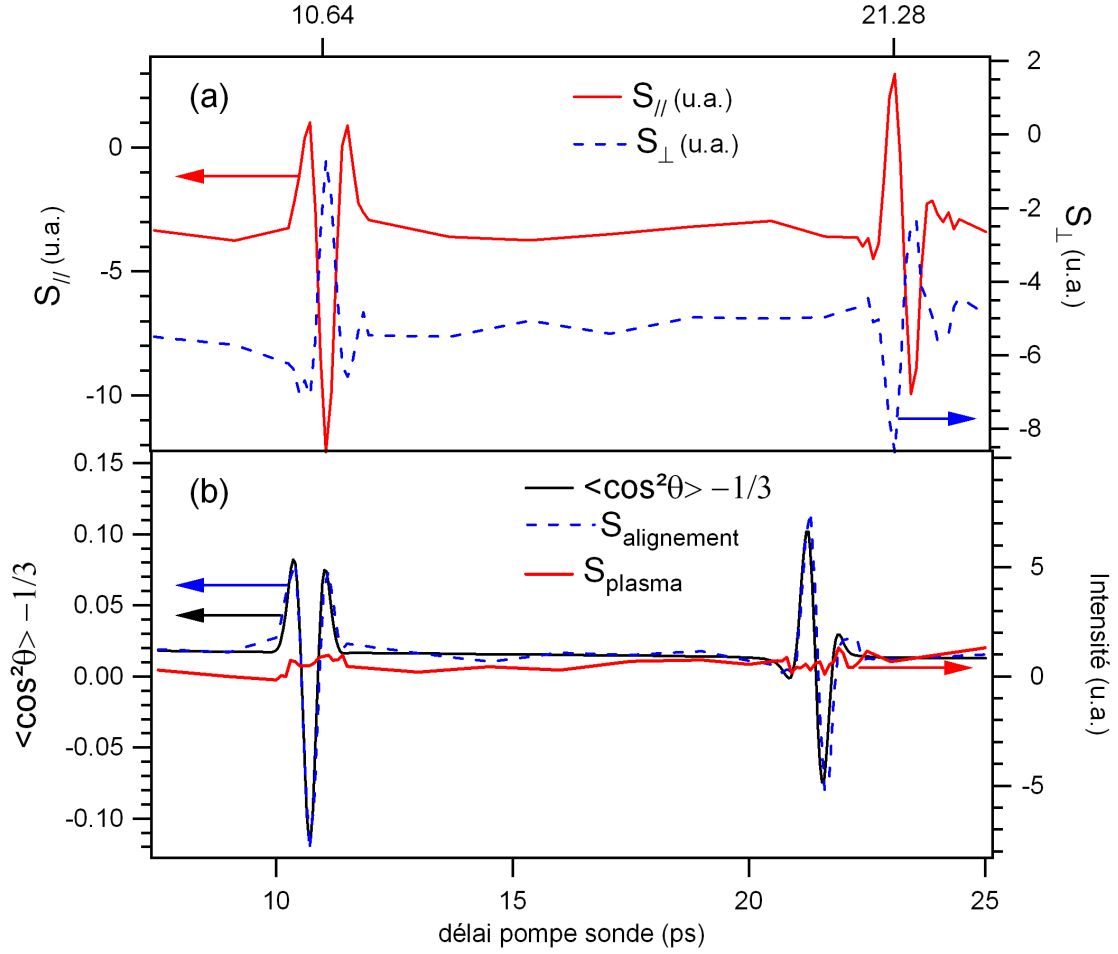


Fig. 4.12: Mesures réalisées dans CO_2 pour une énergie pompe de $69 \mu J$ (a) : signal d'alignement moléculaire expérimental : en rouge mesuré avec une polarisation sonde parallèle à la polarisation pompe, en pointillé bleu mesuré avec une polarisation sonde orthogonale à la polarisation pompe ; (b) : en noir : signal d'alignement moléculaire calculé pour une intensité effective de $38 TW.cm^{-2}$, en pointillé bleu : signal moléculaire extrait des mesures de (a), en rouge : contribution du plasma extraite des mesures de (a)

gnement est également visible sur ces figures, celle-ci est attribuée aux relaxations collisionnelles entre les molécules, typiquement de 60 ps/bar.

Les figures 4.12 (b) et 4.13 (b) illustrent également plusieurs effets liés au plasma. Il apparaît que le plasma produit, comme attendu, un déphasage négatif, donc un indice de réfraction négatif, dont la contribution croît très rapidement avec l'intensité (signe d'une non-linéarité élevée). La décroissance du plasma, qui peut être interprétée comme la recombinaison des électrons libres avec les atomes ionisés [60]-[61]-[26], apparaît clairement sur les mesures de la figure 4.13 (b), celles-ci ayant été effectuées à plus haute énergie de la pompe. Typiquement, la durée de vie du plasma dans CO_2 dans nos conditions est d'environ 100 ps [26], on ne peut donc pas observer la décroissance complète du fait de la plage temporelle explorée dans cette expérience.

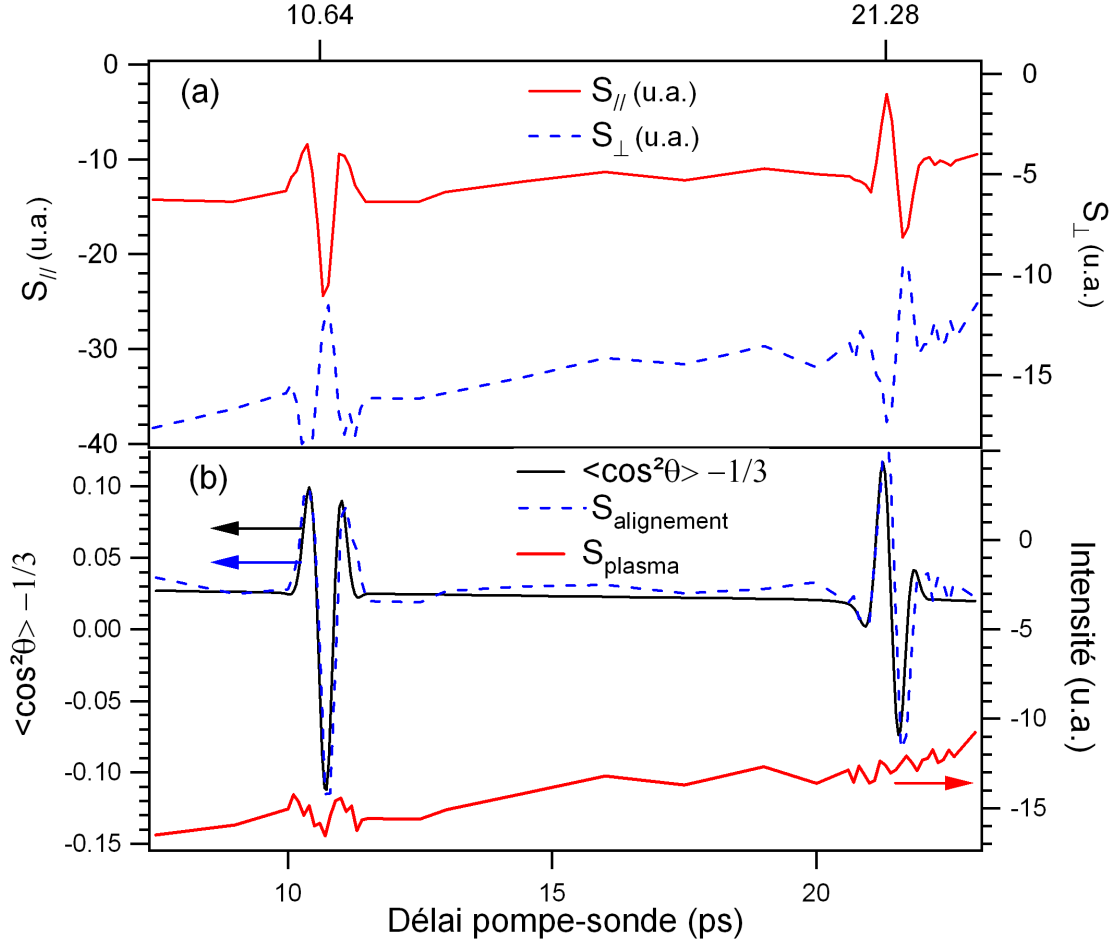


Fig. 4.13: Mesures réalisées dans CO_2 pour une énergie pompe de $101 \mu\text{J}$ (a) : en rouge : signal mesuré avec une polarisation sonde parallèle à la polarisation pompe, en pointillé bleu ; signal mesuré avec une polarisation orthogonale ; (b) : en noir : signal d'alignement moléculaire calculé pour une intensité effective de $55 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$, en pointillé bleu : signal moléculaire extrait des mesures de (a), en rouge : contribution du plasma extraite des mesures de (a)

A titre d'exemple, nous avons estimé, à partir du modèle de la référence [62], que la probabilité d'ionisation était comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} aux intensités auxquelles nous avons travaillé. Le modèle utilisé est basé sur la théorie de l'ionisation par effet tunnel développée par Peremolov, Popov et Terent'ev et modifiée par les auteurs de [62].

4.2.4 Perspectives de contrôle du signal mesuré par Imagerie 4f non-linéaire

D'un point de vue général, le fait de pouvoir isoler l'une ou l'autre des contributions offre des perspectives de contrôle sur celles-ci. A titre d'exemple, un contrôle simple a été mis en oeuvre afin d'illustrer ceci. Nous avons appliqué un chirp temporel à l'impulsion et comparé le signal obtenu avec celui d'une impulsion limitée par Transformée de Fourier (FTL) (Figure 4.14).

L'impulsion étirée (de durée $\sim 220 \text{ fs}$) présente une intensité plus faible que l'impulsion FTL, modifiant ainsi à la fois l'alignement moléculaire et le plasma. Cependant, même si l'alignement

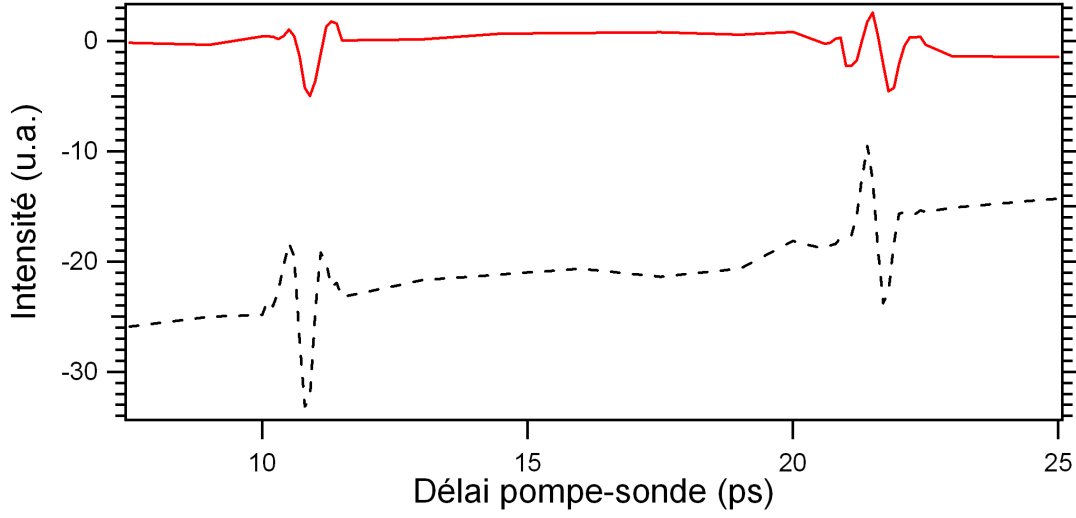


Fig. 4.14: Comparaison de deux mesures d'imagerie 4f NL effectuées à la même énergie, mais avec des impulsions limitées par Transformée Fourier pour la trace noire et des impulsions chirpées temporellement pour la trace rouge

moléculaire et le plasma subissent tous deux une baisse, cette dernière est beaucoup plus importante pour le plasma du fait de sa non-linéarité d'ordre plus élevé. Ceci est clairement visible à partir des mesures présentées figure 4.14. On pourrait envisager des modifications beaucoup plus complexes du champ laser excitateur par des techniques de mise en forme d'impulsions afin de maximiser ou minimiser ce rapport.

4.3 Conclusion

Nous avons montré que la technique de contraste de phase permet de mesurer l'alignement moléculaire induit en régime non-adiabatique. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus dans CO_2 gazeux, mais des mesures dans N_2 , O_2 , Ar, Kr ont également été effectuées (principalement pour observer l'évolution du signal lorsque la pompe et la sonde sont synchrones). Cette méthode présente l'avantage de pouvoir isoler la contribution du plasma de celle de l'alignement moléculaire. Ceci ouvre la voie à l'utilisation du signal d'alignement moléculaire comme un moyen de calibrer des mesures de probabilité d'ionisation [15].

Un modèle numérique a été développé afin de modéliser les mesures d'alignement moléculaires obtenues. Enfin, par une technique simple de chirp temporel des impulsions lasers, nous avons montré la possibilité d'établir un contrôle des deux contributions, alignement et plasma, ouvrant des perspectives de contrôle plus élaborées entre ces deux processus.

Cette technique constitue donc une alternative aux autres techniques de mesures d'alignement moléculaire telles que la technique de mesure de biréfringence ou la défocalisation croisée, en présentant l'avantage de conserver le signe de la phase mesurée, de pouvoir observer le plasma produit, et de pouvoir obtenir une mesure selon un axe donné. Cette technique ne nécessite pas non plus d'effectuer l'acquisition de différentes mesures pour obtenir un signal hétérodyné comme

en technique de biréfringence.

4.4 Annexe : Mesures du délai zéro par technique d'imagerie 4f non-linéaire

Différentes mesures expérimentales ont été réalisées par technique d'imagerie 4fNL dans différents gaz lorsque la pompe et la sonde sont synchrones. Comme illustré sur les figures 4.11, un effet particulier se produit autour de ce délai. Nous l'avons interprété comme résultant de l'action d'indices Kerr d'ordres élevés (voir Annexe 1 à la fin de ce manuscrit et références [63],[64]), produisant, pour des intensités élevées, un indice de réfraction négatif. Ce sujet fait aujourd'hui l'objet d'actives recherches (voir références [65],[66],[67]), les auteurs de cette dernière référence interprétant ce signal fortement négatif à haute intensité au délai zéro comme un effet de réseau d'indice de réfraction lié au plasma.

Cet effet a d'abord été mis en évidence par technique de mesure de biréfringence (références [63],[64]), où le signal observé résultait d'une mesure de biréfringence. Nous avons, lors de cette étude, vérifié ce comportement par la technique d'imagerie 4f NL qui fournit une mesure d'indice de réfraction selon un axe donné tout en conservant le signe.

Des mesures ont été réalisées dans des gaz atomiques (Ar, Kr) afin de s'assurer que cet effet n'est pas lié à l'alignement moléculaire. La figure 4.15 illustre une étude en énergie menée dans le Krypton afin de visualiser l'évolution du signal au délai 0. On peut observer, sur la figure (a), un pic positif dû à l'effet Kerr "traditionnel". Sur les figures suivantes ((b), (c), (d)) on observe qu'un pic négatif se creuse progressivement au délai où pompe et sonde sont synchrones pour finalement devenir fortement négatif. Sur ces figures nous pouvons également observer que la ligne de base aux délais positifs est plus basse qu'avant l'arrivée de la pompe, ceci étant dû, comme expliqué au §4.2.3, à la contribution du plasma.

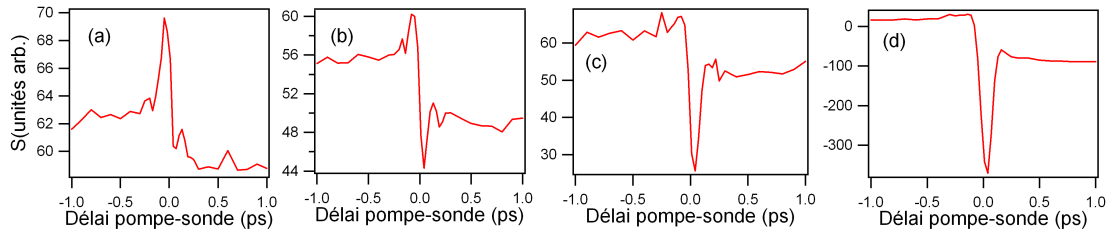


Fig. 4.15: Mesures réalisées dans le Kr par technique d'imagerie 4f NL pour : (a) : 50 μJ , (b) : 55 μJ , (c) : 60 μJ , (d) : 84 μJ

Des mesures ont également été effectuées dans O_2 ainsi que N_2 , reproduisant toutes ce comportement. Ces résultats sont l'objet d'une publication en cours de préparation.

5. GÉNÉRATION ET MESURE DE TROISIÈME HARMONIQUE EN MILIEU MOLÉCULAIRE ALIGNÉ PAR CHAMP POLARISÉ CIRCULAIREMENT

Ce chapitre est consacré à la description d'une technique de contrôle de génération d'harmonique par l'alignement moléculaire. Ce sujet est d'un intérêt croissant, notamment dans le domaine des harmoniques d'ordres élevés (HHG). Il a par exemple été montré que l'alignement moléculaire peut être utilisé pour la tomographie d'orbitales moléculaires [14, 10]. L'alignement moléculaire a également été utilisé pour extraire la phase d'harmoniques d'ordres élevés [68], ou pour contrôler l'état de polarisation de HHG [69].

L'expérience décrite ci-dessous traite du contrôle de la génération de troisième harmonique en molécules linéaires. La démonstration est conduite principalement dans la molécule CO_2 . Différents types de contrôle de génération d'harmoniques ont déjà été mis en place, notamment *Bartels et al* qui, en 2000 [6], ont mis en forme des impulsions laser pour améliorer l'efficacité de la génération de rayons X de plusieurs ordres de grandeurs.

Dans le cadre de notre étude, la technique mise en oeuvre est basée sur un schéma pompe-sonde, où un champ polarisé *circulairement* permet, dans un échantillon moléculaire préalablement aligné, la génération de troisième harmonique (THG). Comme nous le verrons plus loin, la THG observée ici est modulée par l'alignement moléculaire, et donc par l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$, mais également par une observable d'une grande importance dans l'étude de génération de hautes harmoniques : $\langle \cos^4\theta \rangle$. Pour cette dernière observable nous avons :

$$\begin{aligned} \langle J | \cos^4\theta | J \rangle &\neq 0 \\ \langle J \pm 2 | \cos^4\theta | J \rangle &\neq 0 \\ \langle J \pm 4 | \cos^4\theta | J \rangle &\neq 0. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Le second terme est lié aux cohérences entre les niveaux J et $J + 2$. En analogie avec ce qui a été démontré équation 3.14 pour $\cos^2\theta$, ce terme donne lieu à des transitions Raman ω_J du paquet d'ondes et ainsi qu'à des transitoires tous les $T_r/4$ pour CO_2 . Le dernier terme de 5.1 traduit les cohérences entre les niveaux J et $J + 4$ et donnera lieu à des transitions Raman $\omega_{J,J+4} = (E_{J+4} - E_J)/\hbar$ et à des transitoires tous les $T_r/8$. Cette observable apporte donc des informations supplémentaires par rapport à $\langle \cos^2\theta \rangle$. Notons que pour la molécule CO_2 , les transitoires à $T_r/8$ sont liés exclusivement à l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$, tandis que ceux à $T_r/4$ sont liés à la fois à $\langle \cos^2\theta \rangle$ et à $\langle \cos^4\theta \rangle$. Ce point sera détaillé plus tard (figure 5.4), où il sera notamment montré qu'à $T_r/4$, chacune des deux observables contribue de façon équivalente.

On notera que cette étude s'inscrit dans le contexte des travaux réalisés récemment dans ce domaine par *Bartels et al*, [70], qui ont étudiés la modulation par l'alignement moléculaire de

la troisième harmonique générée par une sonde polarisée *linéairement* dans CO_2 gazeux. Dans ce travail, des mesures expérimentales à 0.8 bar ont été présentées. La modulation du signal de THG observée était attribuée majoritairement à $\langle \cos^2\theta \rangle$. Aucune observation expérimentale de $\langle \cos^4\theta \rangle$ n'a été réalisée, probablement du fait de la pression trop élevée. Ce point sera discuté dans ce chapitre.

Nous commencerons notre étude par une description théorique du phénomène de génération de troisième harmonique. Nous montrerons en particulier qu'un tel phénomène, normalement interdit à partir d'un champ polarisé circulairement dans un milieu isotrope, peut être rendu possible grâce à l'alignement moléculaire. La condition d'accord de phase et l'effet de l'alignement moléculaire sur celle-ci seront également décrits.

Dans une section suivante (§5.2), nous décrirons précisément le dispositif expérimental mis en oeuvre pour la réalisation de cette étude. Ensuite (§5.3), seront présentés les résultats obtenus par cette technique. L'accès à la mesure du $\langle \cos^4\theta \rangle$, et son intérêt en termes d'informations supplémentaires par rapport à $\langle \cos^2\theta \rangle$ y seront illustrés. L'analyse des résultats obtenus sera ensuite détaillée (§5.3.4). Nous montrerons notamment que la technique présente plusieurs applications extrêmement intéressantes. Parmi celles-ci, nous montrerons d'abord que cette technique permet d'extraire les composantes du tenseur de seconde hyperpolarisabilité des molécules étudiées (§5.3.5). Les potentialités en terme de contrôle de la polarisation de la THG et ses perspectives par rapport au contrôle des HHG seront illustrées en montrant la possibilité de générer des harmoniques polarisées circulairement (§5.3.6). La dernière section 5.4 de ce chapitre traitera de la génération de troisième harmonique assistée par plasma.

5.1 Modèle théorique

5.1.1 Introduction au phénomène de Génération de Troisième Harmonique (THG)

Cette introduction est destinée à présenter de manière qualitative le phénomène de génération de troisième harmonique. La discussion sera limitée ici au cas d'un champ polarisé linéairement et le milieu étudié est considéré comme isotrope. Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique de faible intensité, celui-ci répond linéairement à ce champ électrique. Si l'on considère cette réponse comme purement instantanée, celle-ci peut s'exprimer, dans le domaine temporel, par le biais de la polarisation induite selon l'équation (5.2) :

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (5.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité linéaire du matériau étudié.

Lorsque l'éclairement du champ électrique vu par le matériau augmente, les termes non-linéaires de la réponse optique de celui-ci deviennent non négligeables. A la réponse linéaire optique (5.2) va alors s'ajouter une partie non-linéaire selon (5.3) :

$$\begin{aligned} \tilde{P}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \\ \tilde{P}(t) &= \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (5.3)$$

$\tilde{P}^{(2)}(t)$ est la polarisation non-linéaire de second ordre (qui est nulle dans le cas d'un milieu isotrope) et $\tilde{P}^{(3)}(t)$ la polarisation non-linéaire de troisième ordre. Dans cette partie, nous nous intéressons à la génération de troisième harmonique, de sorte que seule la polarisation non-linéaire de troisième ordre est conservée :

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t). \quad (5.4)$$

Pour simplifier, on considère ici des ondes monochromatiques. Le champ électrique de cette onde peut s'exprimer sous la forme :

$$\tilde{E}(t) = \varepsilon \cos(wt).$$

Comme on a :

$$\cos^3(wt) = 1/4 \cos(3wt) + 3/4 \cos(wt) \quad (5.5)$$

la polarisation non-linéaire de troisième ordre devient :

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon^3 \cos 3wt + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon^3 \cos wt. \quad (5.6)$$

Chacun des deux termes va donner lieu à des phénomènes distincts. Le second terme décrit une interaction non-linéaire aboutissant à une contribution de même fréquence que le champ incident, correspondant à l'effet Kerr. Dans cette partie, c'est le premier terme de l'équation (5.6) qui va nous intéresser. Celui-ci décrit le processus de génération de troisième harmonique, où 3 photons à la fréquence w sont absorbés par le milieu pour générer un photon à la fréquence $3w$ suivant le diagramme (5.1)

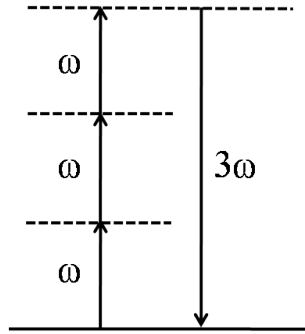


Fig. 5.1: Diagramme des niveaux d'énergie du processus de génération de troisième harmonique

5.1.2 Description du phénomène de troisième harmonique en milieu isotrope

Dans le cadre de notre étude, nous allons prendre en compte l'ellipticité de la polarisation des champs excitateurs, et considérer le milieu étudié comme anisotrope. Par conséquent, la nature tensorielle de la susceptibilité non-linéaire optique de troisième ordre $\chi^{(3)}$ doit être prise en compte. On appellera (x, y, z) le repère fixe du laboratoire et (X, Y, Z) le repère mobile moléculaire. Nous nous plaçons à l'échelle microscopique de notre milieu en étudiant le moment dipolaire induit à 3ω $\mu_{(i)}(3w)$ lié au tenseur de seconde hyperpolarisabilité moléculaire $\gamma_{i,j,k,l}$ défini dans

le repère du laboratoire, i.e $i, j, k, l = x, y$ ou z . Celui-ci est un tenseur de rang quatre qui possède 81 composantes. En supposant pour l'instant les champs incidents monochromatiques, la polarisation non-linéaire s'écrit dans le domaine spectral :

$$\mu_{(i)}(3w) = \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \gamma_{i,j,k,l}(3w; w, w, w) \times E_j(w) E_k(w) E_l(w). \quad (5.7)$$

Pour un milieu isotrope, le tenseur $\chi^{(3)}$ possède, dans le repère mobile (X, Y, Z) , selon [49], 21 éléments non nuls dont 1 indépendant :

$$\gamma_{ZZZZ} = \gamma_{XXXX} = \gamma_{YYYY}$$

$$\gamma_{XXYY} = \gamma_{XXZZ} = \gamma_{YYZZ} \text{ ainsi que les permutations possibles}$$

$$\gamma_{ZZZZ} = \gamma_{XXYY} + \gamma_{XXYY} + \gamma_{XXYY} = \frac{1}{3} \gamma_{XXYY} = \frac{1}{3} \gamma_{ZZYY}$$

Dans un milieu isotrope, tel que pour un gaz atomique, le repère moléculaire (X, Y, Z) et le repère fixe du laboratoire (x, y, z) peuvent être confondus, de sorte que l'on peut assimiler γ_{ijkl} dans le repère du laboratoire à γ_{IJKL} du repère moléculaire. On considère un champ polarisé elliptiquement dans le plan (y, z) , se propageant suivant x . En raison des relations précédentes, la polarisation non-linéaire de cet échantillon moléculaire devient alors :

$$\mu_x(3w) = 0 \quad (5.8)$$

$$\mu_y(3w) = \epsilon_0(\gamma_{yyyy} E_y(\omega)^3 + 3\gamma_{yyzz} E_y(\omega) E_z(\omega)^2) \quad (5.9)$$

$$\mu_z(3w) = \epsilon_0(\gamma_{zzzz} E_z(\omega)^3 + 3\gamma_{zzyy} E_z(\omega) E_y(\omega)^2). \quad (5.10)$$

Il y a donc production de troisième harmonique suivant les directions y et z .¹ Si l'on considère maintenant un champ polarisé circulairement $E_y(\omega) = E_0$, $E_z(\omega) = \pm i E_0$ la polarisation non-linéaire de l'échantillon moléculaire devient :

$$\mu_x(3\omega) = 0 \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \mu_y(3\omega) &= \epsilon_0(\gamma_{yyyy} E_y(\omega)^3 + 3\gamma_{yyzz} E_y(\omega) E_z(\omega)^2) \\ &= 3\epsilon_0 \gamma_{zzyy}^3 (E_0^3 - E_0^3) = 0 \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \mu_z(3\omega) &= \epsilon_0(\gamma_{zzzz} E_z(\omega)^3 + 3\gamma_{zzyy} E_z(\omega) E_y(\omega)^2) \\ &= \pm 3\epsilon_0 i \gamma_{zzyy}^3 (E_0^3 - E_0^3) = 0. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dans un milieu isotrope et un champ polarisé circulairement, il n'y a donc pas génération de troisième harmonique. On peut montrer que ce calcul reste valable dans le cas d'un gaz moléculaire ayant une distribution angulaire aléatoire.

1. On rappelle que, pour l'élément du tenseur de seconde hyperpolarisabilité γ_{yyzz} , on s'intéresse à la réponse moléculaire suivant l'axe y (1^{er} indice), avec un des champ excitateurs polarisé suivant y (second indice), et les deux autres polarisés suivant z (derniers indices). Cette explication s'applique à tous les autres éléments de tenseur.

5.1.3 Moment dipolaire induit à 3ω en milieu moléculaire aligné

On s'intéresse dans ce chapitre au cas d'un milieu moléculaire présentant un certain degré d'alignement. Les molécules considérées ici sont linéaires et présentent donc une symétrie axiale selon Z . Le tenseur γ possède, alors, 21 éléments non nuls dont 3 indépendants [49]. Celui-ci peut s'exprimer dans le repère moléculaire (X, Y, Z) selon :

$$\begin{aligned}\gamma_{ZZZZ}^{(3)} \\ \gamma_{XXXX}^{(3)} = \gamma_{YYYY}^{(3)} = \gamma_{XXYY}^{(3)} + \gamma_{YYXX}^{(3)} + \gamma_{YYXX}^{(3)} = 3\gamma_{XXYY}^{(3)} = 3\gamma_{YYXX}^{(3)} \\ \gamma_{XZZZ}^{(3)} = \gamma_{YZZZ}^{(3)} \text{ ainsi que toutes les permutations.}\end{aligned}$$

On commencera pour simplifier par le cas d'un milieu idéal parfaitement aligné (i.e $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$) afin de vérifier la possibilité de générer un champ de troisième harmonique à partir d'un champ polarisé circulairement. En effet, si le processus de THG n'est pas observable dans ces conditions optimales, il en sera de même pour un milieu d'alignement plus modéré comme produit expérimentalement. Dans le cas d'un milieu moléculaire *parfaitement* aligné, on peut faire coïncider repères moléculaire et du laboratoire.

Pour un champ polarisé circulairement ($E_y(\omega) = E_0$, $E_z(\omega) = \pm iE_0$) se propageant suivant x , la polarisation non-linéaire de cet échantillon moléculaire dans le repère (x, y, z) du laboratoire devient alors :

$$\mu_x(3\omega) = 0 \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned}\mu_y(3\omega) &= \epsilon_0(\gamma_{yyyy}E_y(\omega)^3 + 3\gamma_{yyzz}E_y(\omega)E_z(\omega)^2) \\ &= 3\epsilon_0E_0^3(\gamma_{xyyy}^3 - \gamma_{yyzz}^3)\end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned}\mu_z(3\omega) &= \epsilon_0(\gamma_{zzzz}E_z(\omega)^3 + 3\gamma_{zzyy}E_z(\omega)E_y(\omega)^2) \\ &= \pm i\epsilon_0E_0^3(\gamma_{zzzz}^3 - \gamma_{zzyy}^3)\end{aligned} \quad (5.16)$$

où les termes $\gamma_{i,j,k,l}$ peuvent être assimilés à ceux du repère moléculaire. Il y a alors possibilité de génération de troisième harmonique dans un milieu moléculaire parfaitement aligné, à l'aide d'un champ polarisé circulairement. Nous passons maintenant au cas d'un milieu non parfaitement aligné afin d'évaluer l'amplitude de la troisième harmonique générée. Par analogie avec les équations 5.14, 5.15, 5.16, le moment dipolaire s'exprime dans le repère fixe par :

$$\mu_x(3\omega) = 0 \quad (5.17)$$

$$\mu_y(3\omega) = \epsilon_0(\gamma_{yyyy}E_y(\omega)^3 + 3\gamma_{yyzz}E_y(\omega)E_z(\omega)^2) = \epsilon_0(\gamma_{yyyy}E_0^3 - 3\gamma_{yyzz}E_0^3) \quad (5.18)$$

$$\mu_z(3\omega) = \epsilon_0(\gamma_{zzzz}E_z(\omega)^3 + 3\gamma_{zzyy}E_z(\omega)E_y(\omega)^2) = \mp i\epsilon_0(\gamma_{zzzz}E_0^3 \pm 3i\gamma_{zzyy}E_0^3). \quad (5.19)$$

En annexe 1 de ce chapitre, sont détaillés les calculs des éléments γ_{yyyy} , γ_{yyzz} et γ_{zzzz} , explicitant le passage du repère du laboratoire au repère moléculaire. Ces résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned}\gamma_{zzzz} &= \langle \cos^4\theta \rangle \gamma_{ZZZZ} + (1 - 2\langle \cos^2\theta \rangle + \langle \cos^4\theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\ &+ 6(\langle \cos^2\theta \rangle - \langle \cos^4\theta \rangle) \gamma_{XXZZ}\end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{yyyy} &= 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle \gamma_{zzzz} + (1 - \langle \sin^2 \theta \rangle + 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\
&+ 6\gamma_{XZZZ} (1/2 \langle \sin^2 \theta \rangle - 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle)
\end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{zzyy} &= 1/2 (\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{zzzz} \\
&+ (1/6 + 1/3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1/2 \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\
&+ (1/2 - 5/2 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3 \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{XZZZ}.
\end{aligned} \tag{5.22}$$

Dans les expressions précédentes, θ représente l'angle entre l'axe moléculaire et la direction de polarisation linéaire du champ d'alignement (3.1). On voit au travers des équations 5.20, 5.21, 5.22 que le signal de THG dépend de $\langle \cos^2 \theta \rangle$, mais également de $\langle \cos^4 \theta \rangle$. Des calculs de faisabilité ont montré qu'un milieu aligné sous conditions standards produisait un signal de THG observable. Nous verrons plus loin dans ce chapitre que ceci a été vérifié expérimentalement. Les équations précédentes montrent également que le signal de THG est nul pour un milieu isotrope ($\mu_y = 0$ et $\mu_z = 0$ pour $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ et $\langle \cos^4 \theta \rangle = 1/5$). Ceci a été vérifié expérimentalement en observant le signal sans pompe, ou encore avant l'arrivée de la pompe. Des expériences dans l'Argon (gaz atomique) ont également corroborés ces observations. Il apparait donc un premier avantage non négligeable à la méthode : le fait de "travailler sur fond noir" dans ces conditions. En effet, s'il n'y a pas d'alignement moléculaire, il n'y a pas de THG, et vice versa.

Pour des considérations d'accord de phase, nous préférons, dans un premier temps, travailler à basse pression. En effet, comme discuté Ref. [70], l'alignement moléculaire modifie la condition d'accord de phase, et induit une modification de THG. Ceci sera discuté en détail dans la section suivante.

5.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental qui a été utilisé pour cette étude est celui présenté sur la Figure 5.2. Il consiste en un faisceau initial (obtenu grâce à un laser Ti:Sapphire de 90 fs à 800 nm à la cadence de 100Hz) séparé en une pompe (qui servira à aligner le milieu), et en une sonde (qui servira à générer la troisième harmonique), par le biais d'une lame séparatrice. La pompe est polarisée linéairement suivant z . La sonde est polarisée circulairement par la traversée d'une lame quart d'onde d'ordre 0 à 800 nm. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés par une lentille convergente de focale 150 mm dans une cuve statique. L'angle de croisement entre les deux faisceaux est d'environ 4° . Les faisceaux sont alors collimatés en traversant une deuxième lentille convergente de focale 150 mm. A la sortie la pompe est bloquée tandis que le faisceau sonde traverse une lame demi-onde à 266 nm (obtenue à l'aide d'un compensateur de Berek)². Après réflexion sur deux miroirs dichroïques à 266 nm, la sonde va ensuite se réfléchir sous incidence de Brewster sur une lame de silice fondue. Le signal de THG est finalement collecté par un photomultiplicateur, précédé d'un filtre passe-bande centré à 266 nm.

2. Il convient de préciser que pour l'intégralité des expériences de cette étude, à l'exception de celle présentée au §5.3.6, cette lame demi-onde a été ôtée pour des raisons d'absorption et c'est la pompe qui a été tournée. Des tests ayant préalablement montré que les deux méthodes étaient parfaitement équivalentes.

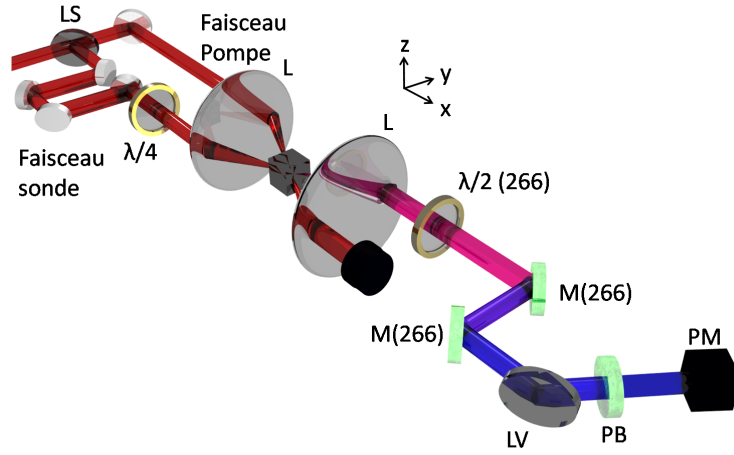


Fig. 5.2: Montage expérimental, L : lentilles de focales $f=150$ cm, LS : lame séparatrice, LV : lame de verre positionnée à l'angle de Brewster, PB : filtre Passe Bande de 250 à 280 nm, $\lambda/4$: lame quart d'onde à 800 nm, $M(266)$: miroirs traités pour avoir un maximum de réflexion à 266 nm, PM : photomultiplicateur

Chaque élément a un rôle très précis. Pour commencer, il est fondamental que la circularité de la sonde soit la plus parfaite possible car une impulsion polarisée elliptiquement peut générer de la troisième harmonique même en milieu isotrope. Sachant qu'il est quasiment impossible d'avoir une lame rigoureusement quart d'onde à la longueur d'onde du laser, la circularité de la sonde a été ajusté très méticuleusement en inclinant légèrement la lame autour de ses axes neutres [71]. Par ce biais, il est possible d'augmenter ou de diminuer légèrement la retardance induite. A la sortie de la cuve dans laquelle est produite la THG, une ligne de détection bien particulière a été utilisée pour détecter cette THG. Cette ligne a pour fonction de séparer le 3ω du fondamental. Compte tenu du fait que la conversion de fréquence est réalisée dans un milieu gazeux à partir d'un processus initialement interdit, mais permis ici grâce à l'alignement moléculaire, le taux de conversion (évalué dans l'annexe 2 de ce chapitre) est modéré. Il a donc été nécessaire d'utiliser deux miroirs dichroïques sous incidence de 45° (angle pour lequel les taux de réflexion du 3ω et de transmission du fondamental sont maximums), ainsi qu'un filtre passe bande centré à 266 nm et de 25 nm de largeur spectrale.

La deuxième fonction primordiale de la ligne de détection est également de pouvoir réaliser une analyse en polarisation de la THG afin de pouvoir mesurer la polarisation suivant y ou z comme définit par les équations 5.18, 5.19. C'est à cette fin qu'a été placé un hublot de silice à l'angle de Brewster. Celui-ci éteint complètement la vibration P tandis qu'il permet la réflexion d'environ 15 % de la vibration S. En utilisant une lame demi-onde placée avant les miroirs dichroïques, il est donc possible de sélectionner alternativement la polarisation suivant y ou suivant z de la THG détectée.

5.3 Résultats

5.3.1 Résultats dans CO_2

Le dispositif expérimental décrit précédemment nous a permis de réaliser des mesures dans différentes molécules.

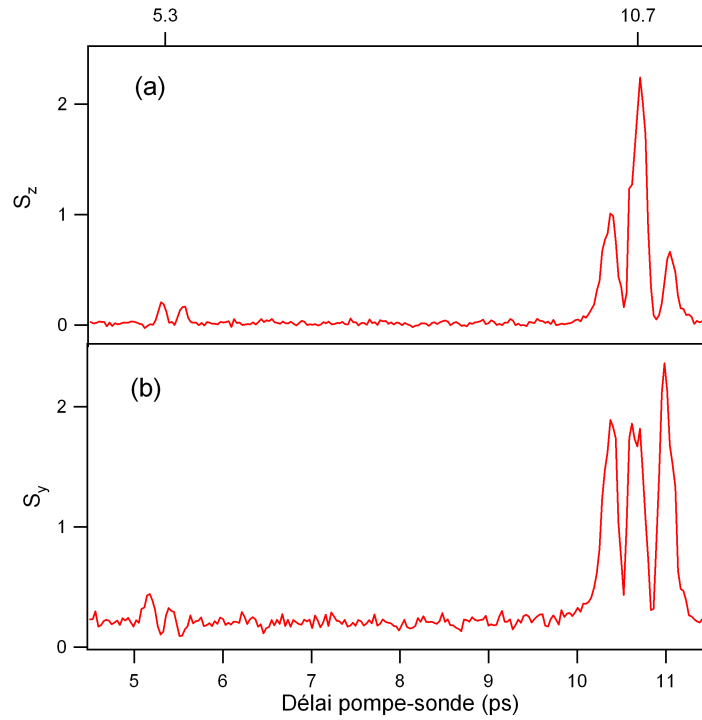


Fig. 5.3: (a) : Signal de THG mesuré dans CO_2 suivant l'axe z , (b) : signal de THG mesuré suivant l'axe y , l'énergie sonde est de $100 \mu J$, l'énergie pompe est de $100 \mu J$ également et les mesures ont été effectuées à une pression de 0.07 bar

La figure 5.3 montre deux mesures effectuées dans CO_2 à basse pression en détectant la polarisation suivant z (Figure (a)), et y (Figure (b)). On remarque sur ces figures que la THG est produite avec un bon rapport *signal / bruit*. On distingue sur cette figure le premier transitoire d'alignement à $T_r/4$ (10.6 ps) dû au rephasage du paquet d'onde rotationnel (figure 3.3 (a) dans le chapitre 3). Ce qui diffère des traces d'alignement "classiques" est le petit transitoire que l'on voit apparaître à $T_r/8$ (soit environ 5.3 ps). Celui-ci est dû à la modulation de la THG par $\langle \cos^4 \theta \rangle$ (équations 5.20 à 5.22). À titre d'indication, les observables $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$ et $\langle \cos^4 \theta \rangle(t)$ ont été représentées en figure 5.4 pour ces conditions expérimentales. On remarque figure 5.3, que si les transitoires à $T_r/4$ sont associés à la combinaison de ces deux observables, les petits transitoires à $T_r/8$ sont exclusivement liés à $\langle \cos^4 \theta \rangle$. Comme discuté en début de ce chapitre, ces petits transitoires sont associés aux éléments $\langle J \pm 4 | \cos^4 \theta | J \rangle$ qui donnent lieu à des composantes Raman de pulsation $\omega_{J,J+4}$ et des transitoires d'alignement avec une fréquence double. On remarque également que les signaux diffèrent suivant la polarisation de la THG, en particulier à $T_r/8$. En effet, ses variations sont quasiment opposées, et sans une analyse en polarisation, cette modulation aurait été extrêmement difficile à observer. Ce point est illustré

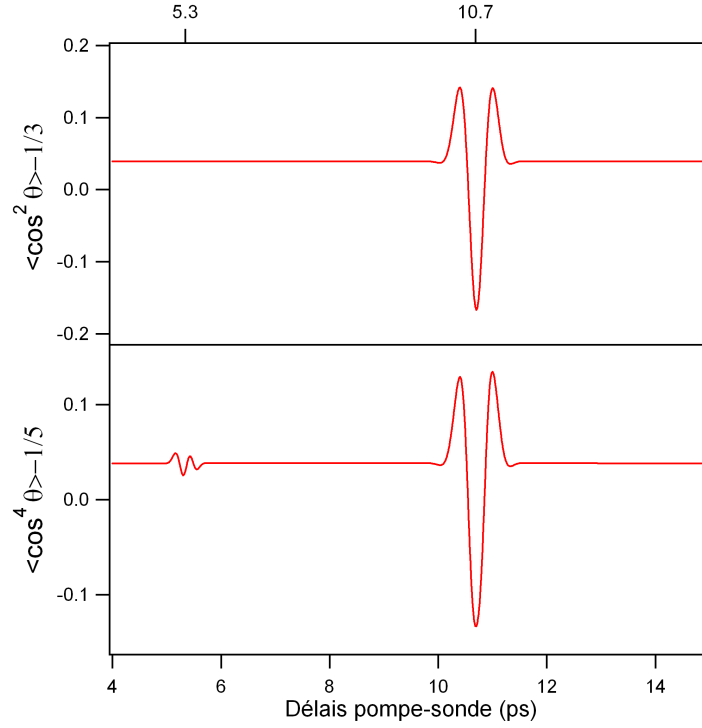


Fig. 5.4: Valeurs des $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$ et $\langle \cos^4 \theta \rangle (t)$ calculés pour les conditions expérimentales de la Figure 5.3

en Figure 5.5 qui représente la somme des signaux obtenus selon y et z correspondant au signal attendu sans analyse en polarisation. On constate alors une réduction importante du signal à $T_r/8$ justifiant l'utilisation d'une analyse en polarisation.

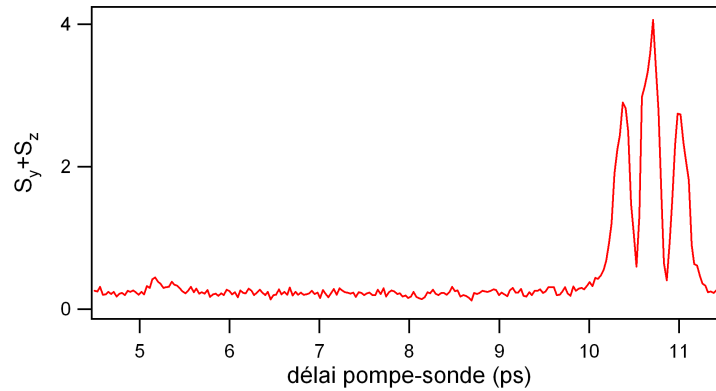


Fig. 5.5: Somme des signaux observés en Figure 5.3, représentant le signal attendu sans analyse de polarisation

CO_2 étant une molécule présentant une polarisabilité importante, elle a tendance à s'aligner fortement. Des mesures telles que les précédentes ont donc été effectuées dans d'autres molécules afin de s'assurer que la THG en polarisation circulaire était également observable. La Figure 5.6 montre des mesures réalisées dans O_2 à basse pression avec une analyse en polarisation. Cette

figure montre un signal parfaitement mesurable révélant également des transitoires d'alignement à $Tr/8$. Cette molécule possède en effet une période rotationnelle $T_r = 11.6$ ps, soient des transitoires tous les $T_r/4 = 2.9$ ps et $Tr/8 = 1.45$ ps.

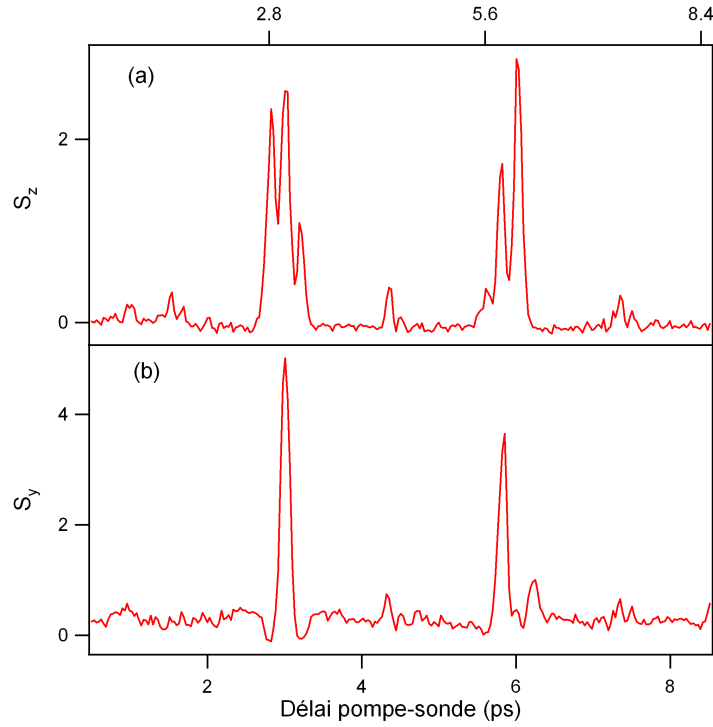


Fig. 5.6: Mesures de THG réalisées dans O_2 à une pression de 0.1 bar pour une énergie pompe de 140 μJ et une énergie sonde de 50 μJ , (a) THG mesurée suivant l'axe z , (b) THG mesurée suivant l'axe y

Nous avons donc vérifié expérimentalement qu'un champ polarisé circulairement génère de la troisième harmonique en milieu aligné. De plus, nous avons observés des transitoires liés à l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$ dans différentes molécules. L'intérêt de cette mesure, notamment pour les HHG, sera discuté en conclusion.

5.3.2 Effet de la pression sur le processus de THG

La figure 5.7 montre une mesure réalisée dans CO_2 à une pression de 1 bar. L'énergie sonde a été réduite à 10 μJ afin de s'affranchir de tout éventuel effet de propagation qui modifierait le profil spatio-temporel de cette impulsion. Par rapport aux mesures réalisées à basse pression (cf Figures 5.3), on voit clairement que les modulations additionnelles dues au $\langle \cos^4 \rangle$ ont quasiment disparues. En travaillant à "haute" pression on constate donc une perte d'information par rapport aux mesures à basse pression. Deux phénomènes peuvent expliquer ces observations.

Le premier est lié à la dépolarisation de la sonde en raison de l'alignement moléculaire. La sonde va en effet se propager dans un milieu moléculaire pré-aligné jusqu'au point de focalisation où la troisième harmonique est produite. Au cours de sa propagation, elle va donc subir une dépolarisation associée à la biréfringence du milieu comme discuté précédemment §3.2.3. La

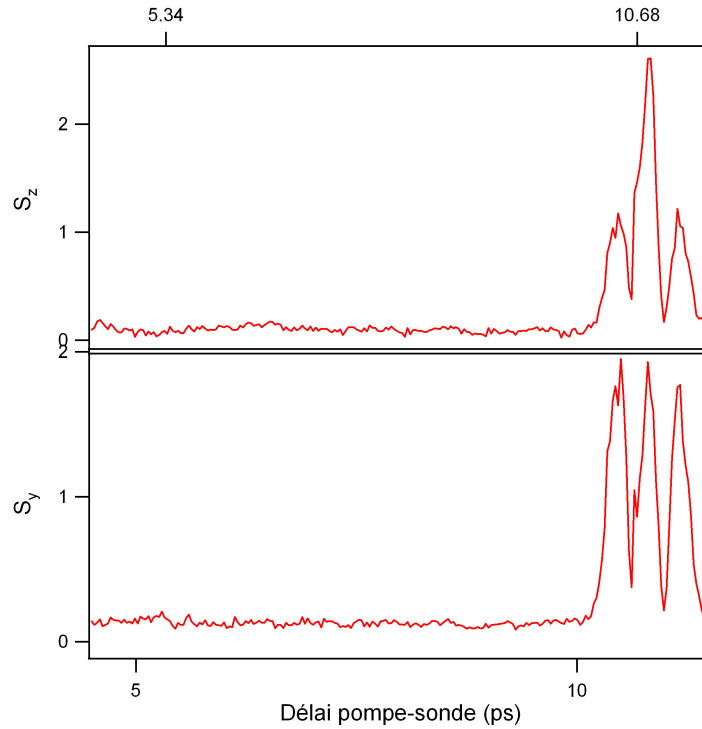


Fig. 5.7: Mesures de THG réalisées dans CO_2 à 1 bar pour une énergie pompe de $80 \mu\text{J}$ et une énergie sonde de $10 \mu\text{J}$, (a) THG mesurée suivant l'axe z , (b) THG mesurée suivant l'axe y

THG s'en trouve fortement augmentée puisqu'autorisée même en milieu isotrope avec une sonde polarisée elliptiquement (Eqs. 5.10 et 5.11). La biréfringence est liée exclusivement à l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle = -1/3$ (Eq.3.32). Comme montré figure 5.3 cette dernière est différente de 0 principalement autour des transitoires à $T_r/4$. La dépolarisation de la sonde et ainsi la forte augmentation de la THG ne se produit qu'autour de ces transitoires. Les transitoires à $T_r/8$, ne bénéficiant pas de cet effet, subissent une baisse importante de leur amplitude relative. On pourrait s'affranchir de cet effet en augmentant l'angle pompe-sonde de façon à limiter l'interaction de la sonde avec les molécules alignées seulement au foyer laser, où la THG est produite. Le deuxième effet est lié à l'accord de phase. L'alignement moléculaire va, comme mentionné en fin de première partie, modifier la condition d'accord de phase du phénomène de génération de troisième harmonique à haute pression. Le paragraphe suivant s'attache à décrire précisément ce phénomène.

5.3.3 Discussion sur la condition d'accord de phase du phénomène de Génération de Troisième Harmonique

Dans un processus de conversion de fréquence, un paramètre important sur l'efficacité de conversion est l'accord de phase. Pour un processus de génération de troisième harmonique avec le fondamental à 800 nm , celui-ci s'exprime $\Delta k = 3k_{800} - k_{266}$. Dans notre cas, il va être important de considérer la condition d'accord de phase pour chaque terme source dans les expressions de $\mu_y(3\omega)$ et $\mu_z(3\omega)$.

Pour ce faire, on doit considérer que les composantes du champ sonde polarisées selon z voient

une variation d'indice $\Delta n_{\parallel}$ (Eq 3.30) et celles polarisées suivant y une variation d'indice $\Delta n_{\perp}$ (Eq 3.31). On néglige la dispersion de l'anisotropie de polarisabilité, de sorte que l'on considère une variation d'indice $\Delta n_{\parallel(\perp)}(266 \text{ nm}) = \Delta n_{\parallel(\perp)}(800 \text{ nm})$. Pour le terme $\mu_z(3\omega)$, on doit exprimer la condition d'accord de phase pour le terme γ_{zzzz} ainsi que pour γ_{zzyy} qui apparaissent équations (5.18) et (5.19) :

- pour γ_{zzzz} , le moment dipolaire induit à 266 nm par 3 photons à 800 nm selon l'axe z est également selon cet axe z :

$$\Delta k = 3k_{800}^{\parallel} - k_{266}^{\parallel} \quad (5.23)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3\omega}{c}(n_{800} + \Delta n_{\parallel}) - \frac{3\omega}{c}(n_{266} + \Delta n_{\parallel}) \\ &= \frac{3\omega}{c}(n_{800} - n_{266}) = \frac{3\omega}{c}\Delta\bar{n} \end{aligned} \quad (5.24)$$

avec $\Delta\bar{n} = n_{800} - n_{266}$ où n_{800} et n_{266} sont les indices pour un milieu isotrope à 800 nm et 266 nm respectivement. D'après l'équation 5.24, la condition d'accord de phase exprimée est équivalente à celle d'un milieu isotrope, les contributions de l'alignement moléculaire se compensant.

- pour γ_{zzyy} , 1 photon à 800 nm selon l'axe z et 2 photons selon y induisent un moment dipolaire à 266 nm selon cet axe z :

$$\Delta k = 2k_{800}^{\perp} + k_{800}^{\parallel} - k_{266}^{\parallel} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3\omega}{c}(n_{800} - n_{266}) + \frac{\omega}{c}(\Delta n_{\parallel} + 2\Delta n_{\perp} - 3\Delta n_{\parallel}) \\ &= \frac{3\omega}{c}(\Delta\bar{n} - \Delta n_{\parallel}) \end{aligned} \quad (5.26)$$

car d'après (3.30) et (3.31), $\Delta n_{\parallel} = -2\Delta n_{\perp}$. On constate dans l'expression (5.26) que l'accord de phase varie ici avec $\Delta n_{\parallel}$ et donc avec le degré d'alignement moléculaire.

Comme montré en [70], la THG via des processus de type I où tous les champs incidents sont polarisées parallèlement est soumise à la même condition d'accord de phase que celle d'un milieu isotrope ; alors que la condition d'accord de phase de la THG via des processus de type II (avec certains des champs incidents polarisés orthogonalement) dépend en plus de l'alignement moléculaire.

Pour le terme $\mu_y(3\omega)$, on doit exprimer la condition d'accord de phase pour les termes γ_{yyyy} et γ_{yyzz} , sans détailler, cette fois, les calculs qui sont semblables aux précédents :

- pour γ_{yyyy} :

$$\Delta k = \frac{3\omega}{c}\Delta\bar{n} \quad (5.27)$$

- pour γ_{yyzz} :

$$\Delta k = \frac{3\omega}{c}(\Delta\bar{n} + \Delta n_{\parallel}). \quad (5.28)$$

La condition d'accord de phase de la THG dans le cadre de notre étude varie donc avec l'alignement moléculaire, et par conséquent avec le délai pompe-sonde. Cette condition d'accord

de phase va donc modifier les traces temporelles mesurées. Du fait de l'angle entre les faisceaux et du moyennage spatial inhérent à la mesure, sa prise en compte s'avère difficile. On se place donc dans des conditions de faible pression où $\Delta k \simeq 0$, valeur pour laquelle la mesure temporelle de la THG se fait sans déformations. On notera que l'utilisation de faisceaux Gaussiens ne permet pas d'obtenir une efficacité de THG optimum pour $\Delta k = 0$ (contrairement au cas des ondes planes).

5.3.4 Analyse des résultats

Afin d'analyser plus finement nos résultats, nous les avons simulés en tenant compte de tous les phénomènes précédemment décrits (à l'exception de la condition d'accord de phase). Le cas simplifié de l'équation (5.7) où nous faisons l'approximation de champs monochromatiques doit être revu puisque les impulsions délivrées par notre laser ont une largeur spectrale d'environ 10 nm. Dans ce cas l'expression exacte de la polarisation non-linéaire d'ordre 3 dans le domaine spectral s'écrit :

$$P_i^{(3)}(3w) = \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \iint \chi_{ijkl}^{(3)}(3w; w_1, w_2, 3w - w_1 - w_2) E_j(w_1) E_k(w_2) E_l(3w - w_1 - w_2) dw_1 dw_2 \quad (5.29)$$

avec $\chi^{(3)}$ la susceptibilité non-linéaire

Dans le cas d'une réponse moléculaire pour la THG considérée comme instantanée (ce qui est justifié ici à l'échelle de la durée des impulsions lasers), la polarisation d'ordre 3 dans le domaine temporel s'exprime comme suit :

$$P_i^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(t) E_k(t) E_l(t). \quad (5.30)$$

De même, le moment dipolaire induit à $3w$ s'exprime :

$$\mu_i^{(3)}(t) = \epsilon_0 \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j(t) E_k(t) E_l(t). \quad (5.31)$$

On écrit le champ sonde à travers l'approximation de l'enveloppe lentement variable, à savoir $E_i(t) = \epsilon_i(t) e^{i\omega t}$. Pour prendre en compte la circularité du champ sonde incident, l'enveloppe de celui-ci a été décomposée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \epsilon_z(t) &\simeq \sqrt{I(t)/(\frac{1}{2}\epsilon_0 c)} \times \cos\pi/4 \times e^{i(\phi + (2\pi\Delta n_z L_{int})/\lambda)} \\ \epsilon_y(t) &\simeq \sqrt{I(t)/(\frac{1}{2}\epsilon_0 c)} \times \sin\pi/4 \times e^{i((2\pi\Delta n_y L_{int})/\lambda)} \end{aligned} \quad (5.32)$$

avec I l'éclairement du champ incident, $\Delta n_y = -1/2\Delta n_z$ et $\phi = \pi/2$ un terme traduisant la quadrature de phase entre les deux composantes assurant la circularité du champ électrique. Le terme de phase supplémentaire apparaissant sur chaque composante traduit le déphasage dû à l'alignement moléculaire et prend en compte la dépolarisation de la sonde comme expliqué §5.3.2. La longueur d'interaction utilisée pour le calcul est de 3 mm. Cette longueur tient compte du fait que c'est un effet moyen qui est considéré ici.

En ce qui concerne les termes du tenseur de seconde hyperpolarisabilité, de nombreuses valeurs

sont disponibles dans la littérature ([72], [73]). Après plusieurs tests, ce sont les valeurs issues de la référence [72] qui ont été utilisées. La raison de ce choix sera exposée dans la section suivante. Les relaxations collisionnelles entre molécules ont également été prises en compte, même si, pour les mesures à basse pression et au vu des plages temporelles étudiées, celles-ci sont quasiment négligeables.

A partir des équations 5.18, 5.19 et 5.30 on peut exprimer le signal mesuré pour une impulsion sonde décalée temporellement d'un délai τ :

$$\mu_y(t, \tau) = [\gamma_{yyyy}(t)\epsilon_y(t-\tau)^3 + 3\gamma_{yyzz}(t)\epsilon_y(t-\tau)\epsilon_z(t-\tau)^2] e^{i3\omega t} \quad (5.33)$$

$$\mu_z(t, \tau) = [\gamma_{zzzz}(t)\epsilon_z(t-\tau)^3 + 3\gamma_{zzyy}(t)\epsilon_z(t-\tau)\epsilon_y(t-\tau)^2] e^{i3\omega t}. \quad (5.34)$$

Les éléments de tenseur γ_{ijkl} exprimés dans le repère du laboratoire dépendent du temps t à travers les observables $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ et $\langle \cos^4\theta \rangle(t)$ comme indiqué par les équations (5.20-5.22). Le signal S mesuré suivant la polarisation y ou z correspond alors aux intégrales de 5.33 et 5.34 :

$$S_y(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |\mu_y(t, \tau)|^2 dt \quad (5.35)$$

$$S_z(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |\mu_z(t, \tau)|^2 dt. \quad (5.36)$$

Les quantités $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ et $\langle \cos^4\theta \rangle(t)$ ont été calculées en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps [47] en champ fort (voir Figure (5.4)).

Il est à noter sur cette figure que les transitoires aux temps $Tr/4$ (10.7 ps) sont liés à la fois à $\langle \cos^2\theta \rangle$ et à $\langle \cos^4\theta \rangle$, alors que ceux aux temps $Tr/8$ ne sont liés qu'à $\langle \cos^4\theta \rangle$.

Un exemple de simulation de la Figure (5.3) est présenté en Figure (5.8). Il convient de préciser que sur toutes les figures comportant une simulation numérique des mesures expérimentales, l'amplitude relative entre les deux polarisations a été conservée puisque les courbes, aussi bien théoriques qu'expérimentales, sont normalisées à chaque fois par rapport à la polarisation suivant z . On constate que les données expérimentales sont très bien reproduites par le modèle théorique considéré. Afin de s'assurer que le modèle reproduisait bien notre étude, des mesures ont été effectuées, dans les mêmes conditions expérimentales, pour plusieurs énergies de pompe (et sur une plage $[0, Tr/2]$). En effet, au vu du nombre de paramètres impliqués, il était nécessaire de vérifier que les éventuels effets de propagation, que les modifications de la condition d'accord de phase, et que la THG assistée par plasma (discutée en dernière section de ce chapitre) restaient négligeables. Ces mesures sont présentées, avec leurs simulations, sur les figures (5.9), (5.10), (5.11).

Ces figures montrent, là encore, que le modèle théorique est en relativement bon accord avec les mesures expérimentales. On notera que le rapport *intensité théorique / énergie de pompe expérimentale* est compatible entre les différentes mesures puisque celui-ci est de 0.37 ± 0.02 TW.cm⁻².J⁻¹ pour les Figures (5.9), (5.10), et (5.11). En revanche, il apparaît sur la Figure (5.11) que le signal expérimental commence à fluctuer, ceci rendant l'ajustement théorique légèrement moins bon. Des mesures à plus haute énergie ont confirmé que l'ajustement théorique

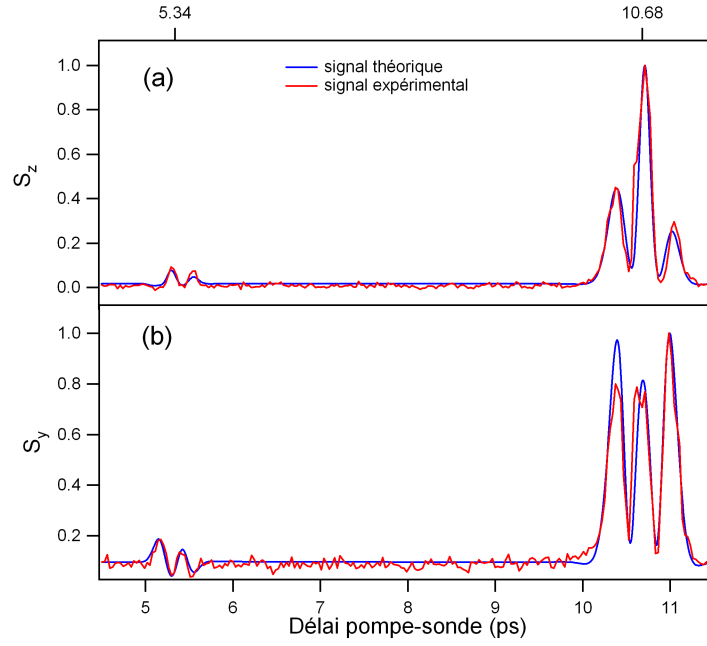


Fig. 5.8: Signaux de THG mesurés dans CO_2 pour une énergie pompe de $100 \mu\text{J}$ et simulés pour une intensité effective de 60 TW.cm^{-2}

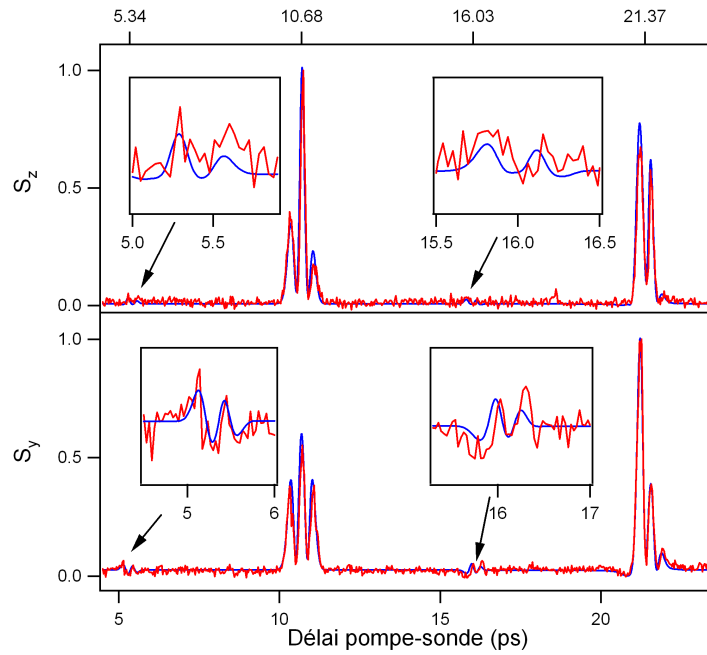


Fig. 5.9: Signaux de THG mesurés dans CO_2 pour une énergie pompe de $115 \mu\text{J}$ et simulés pour une intensité effective de 40 TW.cm^{-2}

devenait impossible, probablement en raison des facteurs mentionnés ci-dessus (effets de propagation, modifications de la condition d'accord de phase et THG assistée par plasma).

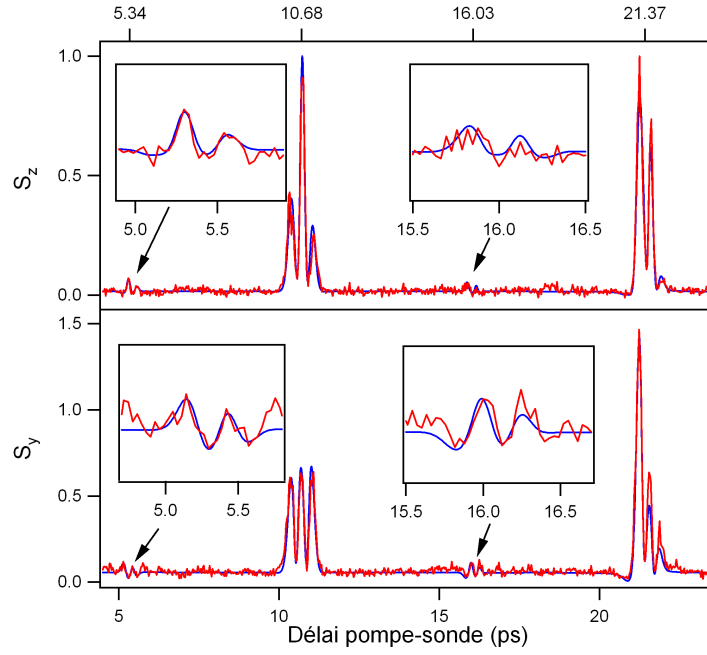


Fig. 5.10: Signaux de THG mesurés dans CO_2 pour une énergie pompe de $150 \mu\text{J}$ et simulés pour une intensité effective de 55 TW.cm^{-2}

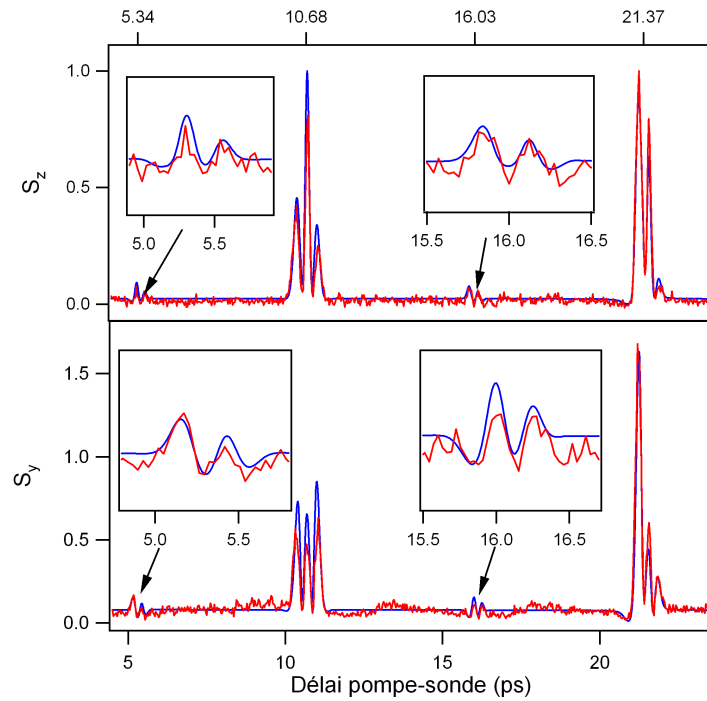


Fig. 5.11: Signaux de THG mesurés dans CO_2 pour une énergie pompe de $170 \mu\text{J}$ et simulés pour une intensité effective de 65 TW.cm^{-2}

5.3.5 Détermination des valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité moléculaire

La méthode décrite dans la section précédente s'est révélée très sensible à la valeur des termes du tenseur de seconde hyperpolarisabilité moléculaire. Nous avons obtenus, au cours des diffé-

rentes analyses, des résultats très différents suivant les jeux de termes utilisés. Ainsi, le groupe de Maroulis [73] a proposé des valeurs reposant sur des études théoriques basées sur des méthodes ab-initio, telles que la théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MPn), les méthodes du cluster couplé simple et double (CCSD), ainsi que sur la méthode du champ auto-cohérent (MCF). Une description de ces méthodes est disponible dans [74]. Cependant, ces méthodes ont été calculées en régime statique, ce qui ne correspond pas à la présente étude. Le groupe de Van Gisbergen [72] a proposé des résultats basés sur des potentiels prenant en compte la dépendance en fréquence du tenseur de seconde hyperpolarisabilité, notamment le potentiel de Van Leeuwen-Baerends (LB94). Ce sont les valeurs obtenues grâce à ce potentiel qui ont été retenues pour les résultats présentés précédemment.

Il existe peu de méthodes expérimentales permettant d'avoir accès au tenseur de seconde hyperpolarisabilité, et notamment à ses termes croisés. C'est pour cette raison que nous avons couplé le calcul numérique développé précédemment à une méthode d'ajustement par moindres carrés, afin de tester la fiabilité de la méthode pour l'obtention des valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité moléculaire (avec leurs incertitudes) et, en particulier, les termes croisés de ce tenseur.

Tout d'abord, il est important de préciser qu'il est possible, avec le champ polarisé circulairement exprimé : $\epsilon(t) = (0, \epsilon_0, \pm i\epsilon_0)$, de mettre les équations (5.18) et (5.19) sous la forme suivante :

$$\mu_y^{(3w)}(t) \propto [(\langle \cos^2\theta \rangle(t) - 1/3) \times a \times \epsilon_0^3(t - \tau) + (\langle \cos^4\theta \rangle(t) - 1/5) \times b \times \epsilon_0^3(t - \tau)] e^{3i\omega t} \quad (5.37)$$

$$\mu_z^{(3w)}(t) \propto [i(\langle \cos^2\theta \rangle(t) - 1/3) \times c \times \epsilon_0^3(t - \tau) + i(\langle \cos^4\theta \rangle(t) - 1/5) \times d \times \epsilon_0^3(t - \tau)] e^{3i\omega t} \quad (5.38)$$

avec :

$$\begin{aligned} a &= -9/4\gamma_{ZZZZ} - 9/4\gamma_{XXYY} + 9\gamma_{XXZZ} \\ b &= 15/8\gamma_{ZZZZ} + 45/8\gamma_{XXYY} - 45/4\gamma_{XXZZ} \\ c &= 3/2\gamma_{ZZZZ} + 9\gamma_{XXYY} - 27/2\gamma_{XXZZ} \\ d &= -5/2\gamma_{ZZZZ} - 15/2\gamma_{XXYY} + 15\gamma_{XXZZ} \end{aligned} \quad (5.39)$$

où a , b , c , d sont des coefficients dépendants exclusivement des valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité. Il apparait ainsi qu'une mesure suivant une polarisation donnée à une seule énergie peut être à priori ajustée par un grand nombre de jeux d'éléments du précédent tenseur. Nous avons donc effectués un ajustement prenant en compte en même temps les deux polarisations mesurées à plusieurs énergies. Cette méthode permet un ajustement plus précis, et, surtout, de fixer l'amplitude. Afin de réduire le nombre de paramètres libres, nous avons utilisé la valeur moyenne du tenseur de seconde hyperpolarisabilité $\bar{\gamma}$, plus facilement mesurable expérimentalement. Ce paramètre agit comme un facteur d'amplitude globale sur le signal et s'exprime :

$$\bar{\gamma} = (3\gamma_{ZZZZ} + 24\gamma_{XXYY} + 12\gamma_{XXZZ})/15 \quad (5.40)$$

donc :

$$\gamma_{ZZZZ} = 1/3(15\bar{\gamma} - 24\gamma_{XXYY} - 12\gamma_{XXZZ}). \quad (5.41)$$

Nous avons donc fixé la valeur de $\bar{\gamma}$, et remplacés γ_{ZZZZ} dans (5.39) par l'expression 5.41. Ainsi nous avons ajustés les valeurs de γ_{XXYY} et γ_{XXZZ} , et déduits la valeur de γ_{ZZZZ} . Ceci permettant d'alléger les calculs. L'ajustement des figures (5.9), (5.10), (5.11) avec une valeur de $\bar{\gamma} = 918.67$ nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \gamma_{XXXX} &= 739.1 \quad (25.26) \\ \gamma_{XXZZ} &= 372.89 \quad (9.6) \\ \gamma_{ZZZZ} &= 1130.84 \quad (20.76) \end{aligned} \quad (5.42)$$

où () représente l'écart-type. Les valeurs obtenues dépendent bien sur de $\bar{\gamma}$, mais le rapport entre ces valeurs dépend de l'ajustement réalisé. Ces résultats sont identiques, aux incertitudes près, à ceux de [72] utilisés dans le modèle théorique, soit :

$$\begin{aligned} \gamma_{XXXX} &= 740 \\ \gamma_{XXZZ} &= 380 \\ \gamma_{ZZZZ} &= 1100. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Ceci s'explique par le fait que les valeurs précédemment utilisées permettaient déjà d'obtenir des simulations en très bon accord avec les mesures effectuées, l'ajustement se devait donc de converger vers des valeurs semblables. La figure (5.12) est analogue à la figure (5.10) à la différence près que les valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité utilisées sont celles qui ont été déterminées par ajustement. L'accord entre le calcul numérique et les mesures expérimentales est, là encore, très satisfaisant ; et les différences entre les figures (5.12) et (5.10) sont très difficilement visibles par simple comparaison. La figure (5.13) illustre les différences qu'il existe entre les calculs numériques suivant qu'ils sont effectués avec les gammas précédents ou ceux déterminés par ajustement.

Nous avons cherché à savoir quel jeu de valeurs donnaient les "meilleurs" résultats. Nous avons donc, sur cette figure, représenté en fonction du délai pompe-sonde le résultat de la différence entre mesure expérimentale et calcul numérique. Le calcul numérique a été réalisé avec les valeurs de la référence [72] dans un cas (en rouge), et avec les valeurs obtenues par ajustement dans l'autre (en bleu). Nous avons, comme sur les figures précédentes, représenté les résultats suivant l'axe z et suivant l'axe y .

Les deux jeux de valeurs donnent donc de très bons résultats, très proches l'un de l'autre, sans que l'un semble réellement meilleur que l'autre.

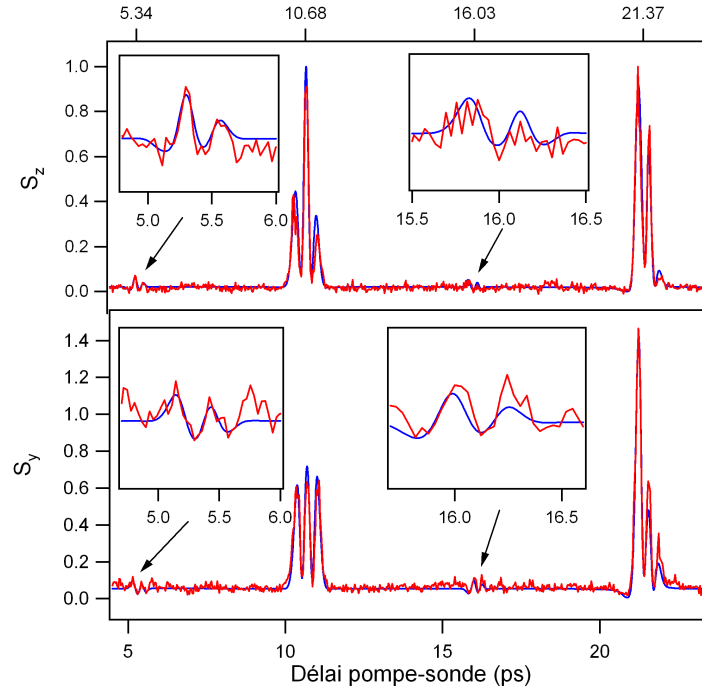


Fig. 5.12: Signaux de THG mesurés dans CO_2 pour une énergie pompe de $150 \mu J$, et simulés pour une intensité effective de $55 TW.cm^{-2}$ avec les valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité obtenues par ajustement

La méthode semble néanmoins très fiable pour déterminer expérimentalement les valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité ; dans notre cas pour la molécule de CO_2 , mais ceci est tout à fait transposable à d'autres molécules.

5.3.6 Etude de l'état de polarisation de la THG

Un aspect supplémentaire de cette étude a été de savoir s'il était possible, par cette technique, de contrôler l'état de polarisation de la THG. L'objectif étant de réussir à générer de la troisième harmonique polarisée circulairement, et d'appliquer cette méthode aux HHG. La question de l'état de polarisation des harmoniques d'ordres élevés suscite de plus en plus d'intérêt actuellement [69]. En effet, il est très difficile de générer des harmoniques polarisés circulairement, et des applications comme la séparation d'énantiomères nécessitent ce type de champ.

En ce qui concerne notre étude, on sait, d'après les équations (5.18) et (5.19), que les champs suivant y et z sont en quadrature de phase ($\Delta\phi = \pi/2$). Pour la majorité des délais pompe-sonde, ceux-ci sont d'amplitudes différentes, ce qui se traduit par une polarisation elliptique de la THG. En revanche, pour certains délais pompe-sonde, les champs suivant y et z ont la même amplitude, condition pour que la THG soit polarisée circulairement. De manière assez simple, nous avons recherché les délais pour lesquels l'amplitude des signaux est la même suivant y et z (voir Figure (5.14) (c)). D'après les mesures expérimentales, un tel délai a été trouvé à environ 10.8 ps, ce qui a de plus été vérifié théoriquement.

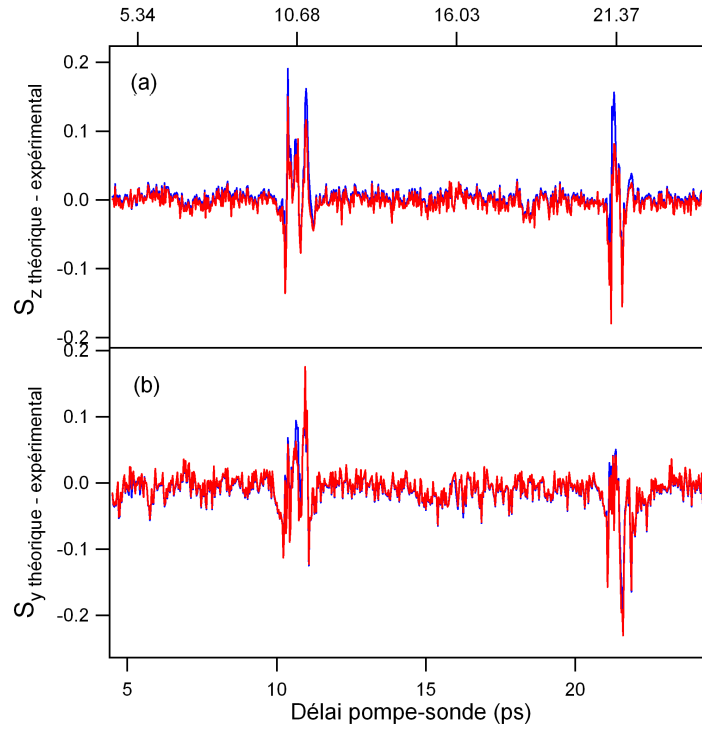


Fig. 5.13: Différence entre calculs numériques et mesures expérimentales de THG dans CO_2 pour une énergie pompe de $150 \mu\text{J}$, (a) : polarisation suivant z , (b) : polarisation suivant y , en bleu : calculs réalisés avec les gammas déterminés par ajustement, en rouge : calculs réalisés avec les gammas utilisés précédemment

Grace à l'ensemble lame-demi onde à 266 nm et à la lame à Brewster nous avons pu analyser la polarisation de la THG pour ce délai. On rappelle qu'une analyse en polarisation se fait habituellement en gardant la polarisation incidente fixe et en tournant un analyseur, ce qui n'est pas faisable dans notre cas, c'est pourquoi l'analyse est conduite ici en tournant globalement la polarisation incidente grace à la lame demi-onde à 266 nm . La figure (5.14)(a) montre l'analyse effectuée pour le délai 10.8 ps , confirmant que la polarisation de la THG est effectivement circulaire. Afin de comparer, nous nous sommes placés quelques centaines de fs plus tard (à 11.2 ps) et avons observés les résultats présentés Figure (5.14) (b). Pour ce dernier délai, on voit clairement que l'état de polarisation de la THG n'est plus circulaire mais fortement elliptique (tendant même vers un état linéaire) en raison de la différence d'amplitude entre les champs suivant y et z , visible figure 5.14(c) .

Il y a donc possibilité d'établir un contrôle de la polarisation, et, en particulier de générer de la troisième harmonique polarisée circulairement à certains délais d'alignement moléculaire.

5.4 THG assistée par plasma

Nous avons démontré dans le chapitre précédent que le processus de THG pouvait être contrôlé par l'alignement moléculaire. Il a été montré récemment [75], [76] que le plasma pouvait également influencer fortement la génération de troisième harmonique. Ce processus dit "THG assistée par

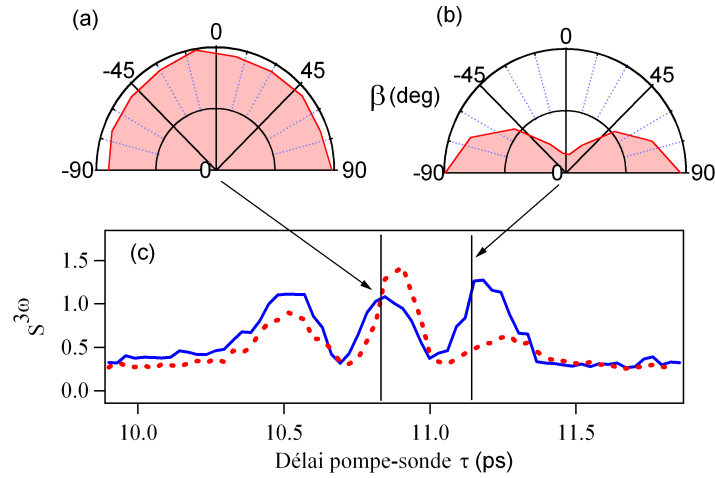


Fig. 5.14: (a) Diagramme polaire représentant le signal de THG au délai 10.8 ps, (b) diagramme polaire représentant le signal de THG au délai 11.2 ps, (c) mesure de la THG suivant l'axe z en pointillés rouges, et suivant l'axe y en trait plein bleu

plasma" se manifeste par une augmentation significative de THG en présence d'un plasma. Il a été mis en évidence expérimentalement à travers un schéma pompe-sonde. Les expériences ont montré que l'utilisation d'une impulsion pompe de forte intensité, produisant un plasma, permettait d'amplifier la THG produite par la sonde pour des délais pompe-sonde positifs. Ces travaux étaient conduits avec un champ sonde polarisé linéairement. En utilisant le dispositif expérimental du chapitre précédent, mais avec une sonde polarisée linéairement, nous avons pu mettre en évidence cet effet. Les résultats sont illustrés figure 5.15.

On notera tout d'abord une différence de comportement entre les mesures au délai zéro des traces avec polarisations parallèles et celles avec polarisations perpendiculaires. Cette différence peut être attribuée à la production de THG à travers un mélange entre la pompe et la sonde lorsqu'elles se recouvrent temporellement. Un effet d'interférences comme décrit référence [77] pourrait également contribuer à cette différence. En dehors du délai zéro, le résultat principal réside dans une amplification importante du signal de THG pour des délais pompe-sonde positifs lorsque l'énergie de l'impulsion pompe augmente. A forte intensité pompe, l'impulsion sonde produit ainsi la THG dans un milieu pré-ionisé. Une forte élévation de la ligne de base est alors observée. Ce phénomène aurait dû affecter de façon importante les mesures conduites précédemment, mais aucun effet de ce type n'a été observé puisque les signaux ont pu être reproduits fidèlement sans prendre en compte un potentiel effet du plasma. L'utilisation d'une polarisation sonde circulaire semble être à l'origine de la disparition de la THG assistée par plasma. Des mesures similaires à celles de la figure 5.15, mais avec une sonde polarisée circulairement sont présentées figure 5.16. Comme on peut le constater sur cette figure, aucune augmentation de THG n'est observée, même pour des énergies pompe six fois plus importantes qu'avec une polarisation sonde linéaire. Afin d'expliquer ce fait, il est nécessaire de discuter l'origine du mécanisme de THG assistée par plasma.

En fait, deux interprétations [78], [79] ont été proposées dans la littérature pour expliquer ce phénomène. La première est microscopique [78], et propose une interprétation basée sur l'aug-

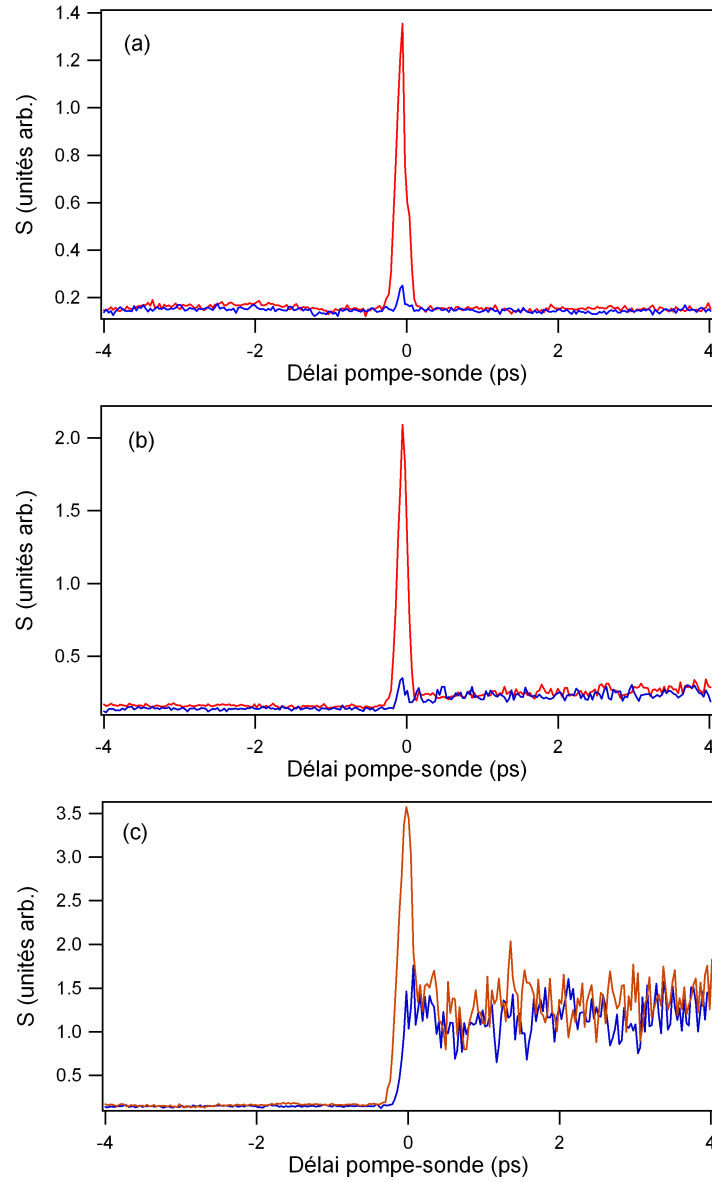


Fig. 5.15: Mesures de THG produite par une impulsion sonde polarisée linéairement (suivant z (rouge) et y (bleu)) pour une pression de 0.75 bar et une énergie sonde de 50 μJ ; en rouge : THG mesurée suivant l'axe z , en bleu : THG suivant l'axe y ; pour des énergies pompes de : (a) 90 μJ (b) 135 μJ (c) 195 μJ .

mentation de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre par la présence du plasma. A travers leurs travaux, les auteurs ont ainsi estimé une valeur de $\chi_{pl}^{(3)}$, susceptibilité non-linéaire associée au plasma. La seconde interprétation [79] est macroscopique et liée à des considérations d'accord de phase. Les auteurs postulent que la forte augmentation de la THG est liée à la défocalisation du faisceau sonde après le point focal, en raison du gradient d'indice lié au plasma. Ce faisceau n'est alors plus Gaussien limitant ainsi l'effet de la phase de Gouy (voir référence [80]). Les interférences destructives entre la THG produite avant le point focal et celle produite après sont alors réduites, conduisant à une augmentation de la THG mesurée.

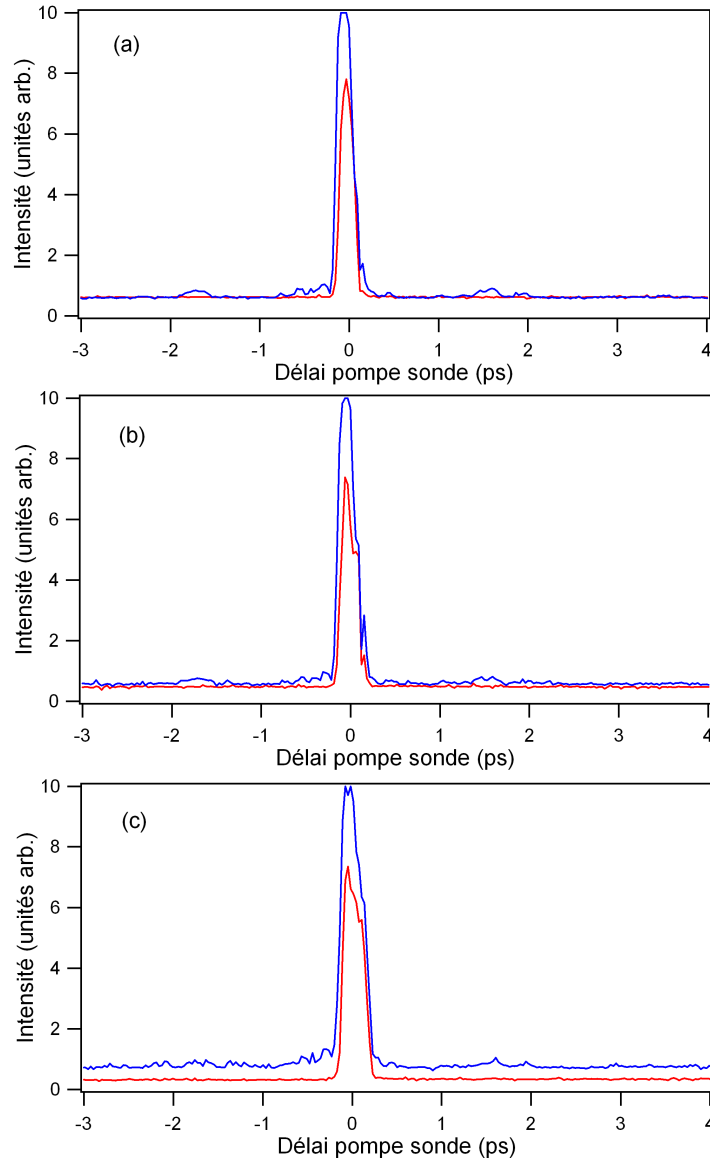


Fig. 5.16: Mesures de THG produite par une impulsion sonde polarisée circulairement pour une pression de 0.75 bar et une énergie sonde de 100 μJ ; en rouge : THG mesurée suivant l'axe y , en bleu : THG mesurée suivant l'axe z ; pour des énergies pompes de : (a) 350 μJ (b) 600 μJ (c) 1.2 mJ

La disparition du phénomène de THG assistée par plasma en polarisation circulaire est compatible avec ces deux interprétations. Dans l'interprétation microscopique, une valeur de $\chi_{pl}^{(3)}$ a été proposée. D'après la figure 5.15, la THG assistée par plasma ne semble pas dépendre de la direction de polarisation sonde, ce qui signifierait que le $\chi_{pl}^{(3)}$ est isotrope. Il a été discuté §5.1.2 qu'en milieu isotrope, la THG par polarisation circulaire ne peut être produite. Il semble donc normal que le mécanisme de THG assistée par plasma disparaisse avec l'utilisation d'une polarisation sonde circulaire. L'interprétation basée sur un effet macroscopique repose sur la non-extinction du signal produit dans la première partie de la focalisation. Cette interprétation suppose donc la production de THG dans cette zone. Or, aucun mécanisme n'autorise la pro-

duction de THG en milieu isotrope si l'impulsion sonde est polarisée circulairement (§5.1.2), il n'y a donc aucune amplification possible.

Afin de s'affranchir de tout effet de propagation, des expériences de mesure de THG sont prévues en jet moléculaire. Celles-ci permettraient éventuellement de discriminer l'une ou l'autre hypothèse. Des expériences supplémentaires sont à venir.

5.5 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons étudié plusieurs phénomènes impliqués dans le processus de génération de troisième harmonique par un gaz moléculaire soumis à des éclairagements lumineux très intenses et polarisés circulairement. Nous avons vu que ce processus, interdit dans un milieu isotrope, pouvait prendre place du fait de l'anisotropie induite par l'alignement moléculaire. Cette propriété présentant l'énorme avantage de travailler sur fond noir, et de n'être donc sensible qu'au signal recherché. Nous avons étudié le rôle de la condition d'accord de phase dans notre cas, et l'influence de l'alignement moléculaire sur cette condition.

Nous avons étudié principalement la molécule de CO_2 à l'état gazeux. Les résultats obtenus ont montré qu'il était tout d'abord possible, grâce au dispositif expérimental et à l'analyse en polarisation, d'observer les modulations du signal de THG par l'alignement liées à l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$. Cette dernière observable joue un rôle clé dans la génération de hautes harmoniques produites par des molécules alignées. La mesure de cette dernière observable permet également de nombreuses applications supplémentaires. Par exemple, la distribution rotationnelle complète de molécules implique la prise en compte de tous les moments de cette distribution rotationnelle. Or, l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$ n'est proportionnelle qu'au second moment de la distribution rotationnelle, alors que l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$ est proportionnelle au moment d'ordre supérieur. A cet égard, la mesure de cette observable apporte donc des informations supplémentaires intéressantes pour l'imagerie de paquets d'ondes rotationnelles [81] par exemple. Nous avons vérifié que cette dernière n'était pas seulement détectable dans CO_2 , puisque nous l'avons également observé dans O_2 .

Nous avons présenté un modèle théorique, dans lequel la dépendance de la THG sur l'alignement moléculaire est décrite par la théorie des perturbations, et qui reproduit très fidèlement les mesures expérimentales réalisées (dans la limite d'éclairagements modérés). Cette analyse théorique a révélé une dépendance en $\langle \cos^2\theta \rangle$, mais également en $\langle \cos^4\theta \rangle$. La fiabilité de ce modèle a été vérifié en montrant qu'il permettait de reproduire différentes mesures de THG réalisées dans les mêmes conditions à différents éclairagements.

La méthode permet également d'ajuster expérimentalement les valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité des molécules étudiées. Nous avons vu que cette détermination était précise, et sachant la difficulté à déterminer ces valeurs, particulièrement les termes non diagonaux, cette technique pourrait être d'une grande utilité à l'avenir dans cette optique puisqu'extensible à d'autres molécules.

Enfin, comme montré au §5.3.6, cette technique permet la production d'harmoniques de troisième ordre polarisés circulairement. L'extension de cette technique aux harmoniques d'ordres supérieurs pourrait permettre la production de champs polarisés circulairement, ce qui fait l'objet, aujourd'hui, d'actives recherches [82].

La technique développée peut donc être vue à la fois comme une alternative viable aux techniques de mesure de l'alignement moléculaire du fait de sa relative simplicité à être mise en oeuvre et de sa sensibilité comparativement à la technique de mesure de biréfringence par exemple. Cette technique peut également être vue comme une application de l'alignement moléculaire, puisque la production de THG en milieu moléculaire est gouvernée par l'alignement moléculaire.

5.6 Annexe 1 : Calcul des valeurs des termes du tenseur de seconde hyperpolarisabilité dans le repère fixe

Pour passer des valeurs du tenseur de seconde hyperpolarisabilité du repère du laboratoire aux gammas moléculaires on a l'équation (5.44) :

$$\gamma_{ijkl} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} C_{i\alpha} C_{j\beta} C_{k\gamma} C_{l\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (5.44)$$

et

$$\sum_{\gamma} C_{i\gamma} C_{j\gamma} = \delta_{ij} \quad (5.45)$$

avec $C_{i\alpha}, C_{j\beta}, C_{k\gamma}, C_{l\delta}$ les cosinus directeurs des angles entre le repère du laboratoire (xyz) et le repère moléculaire (XYZ). Les valeurs de ces cosinus directeurs sont les éléments de la matrice d'Euler (5.47). Afin d'alléger les calculs, il peut être intéressant de déterminer les permutations équivalentes des γ exprimés dans le repère moléculaire (i.e $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ dans (5.44)). Ce nombre de permutations équivalentes à un terme comportant n indices se détermine selon :

$$\text{nombre de permutations} = \frac{n!}{\prod n_i!} \quad (5.46)$$

avec n_i le nombre d'occurrence de chaque indice différent.

$$R(\phi, \theta, \chi) = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi\cos\chi - \sin\phi\sin\chi & \cos\theta\sin\phi\cos\chi + \sin\phi\sin\chi & -\sin\theta\cos\chi \\ -\cos\theta\cos\phi\sin\chi - \sin\phi\cos\chi & -\cos\theta\sin\phi\sin\chi + \cos\phi\cos\chi & \sin\theta\sin\chi \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

où $(\phi, \theta$ et $\chi)$ sont les 3 angles d'Euler apparaissant dans la figure (5.17). Pour la suite des calculs, c'est une valeur représentative des composantes de cette matrice à l'échelle de l'échantillon moléculaire qui va être nécessaire. D'après [49], on a le tableau suivant qui donne les valeurs moyennes de ces composantes dans le cas d'un milieu isotrope :

k	2k	$\langle \cos^{2k} \theta \rangle_{is}$	$\langle \sin^{2k} \theta \rangle_{is}$	$\langle \cos^{2k} \phi \rangle_{is} = \langle \sin^{2k} \phi \rangle_{is} = \langle \cos^{2k} \chi \rangle_{is} = \langle \sin^{2k} \chi \rangle_{is}$
1	2	$1/3$	$2/3$	$1/2$
2	4	$1/5$	$8/15$	$3/8$
3	6	$1/7$	$16/35$	$5/16$
4	8	$1/9$	$128/315$	$35/128$
5	10	$1/11$	$256/693$	$63/256$

- Calcul de γ_{zzzz} :

D'après 5.44, on obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_{zzzz} &= C_{zZ}^4 \gamma_{ZZZZ} + (C_{zX}^4 + C_{zY}^4) \gamma_{YYYY} + (C_{zX}^2 C_{zY}^2) 6 \gamma_{XXYY} + (C_{zY}^2 C_{zZ}^2) 6 \gamma_{XXZZ} + \\ &+ (C_{zX}^2 C_{zZ}^2) 6 \gamma_{XZZZ}. \end{aligned}$$

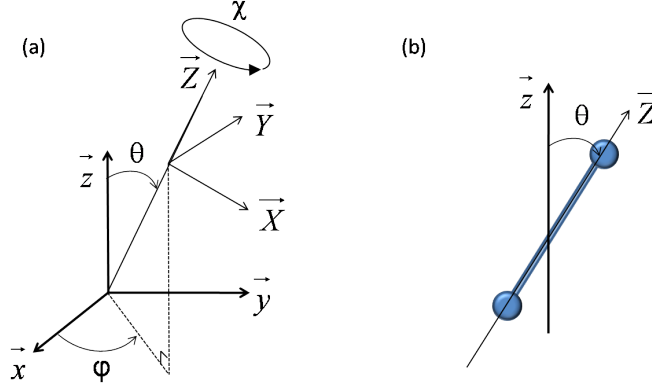


Fig. 5.17: (a) Représentation des angles d'Euler (ϕ, θ, χ) (b) Représentation d'une molécule linéaire dont l'axe moléculaire (Z) fait un angle θ avec l'axe (z) du laboratoire

En utilisant (5.46), on peut calculer le nombre de permutations équivalentes au terme γ_{XXYY} . Dans ce terme il y a au total 4 indices (XXYY), 2 indices différents (X et Y), et on retrouve 2 fois chaque indice différent. Le nombre de permutations est donc : $\frac{4!}{2! \times 2!} = 6$. En appliquant le même raisonnement au terme γ_{XXZZ} , on trouve le même nombre de permutations équivalentes. D'après [49], $\gamma_{XXYY} = \gamma_{YYYY}/3$. On a alors :

$$\begin{aligned} \gamma_{zzzz} &= C_{zZ}^4 \gamma_{ZZZZ} + (C_{zX}^2 + C_{zY}^2)^2 \gamma_{YYYY} + 6\gamma_{XXZZ} C_{zZ}^2 (C_{zY}^2 + C_{zX}^2) \\ &= C_{zZ}^4 \gamma_{ZZZZ} + (1 - C_{zZ}^2)^2 \gamma_{YYYY} + 6\gamma_{XXZZ} C_{zZ}^2 (1 - C_{zZ}^2) \end{aligned} \quad (5.48)$$

car $\sum \langle \cos^2 \theta \rangle$ selon un axe donné = 1. D'après (5.47), $C_{zZ} = \langle \cos \theta \rangle$. Au final on obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_{zzzz} &= \langle \cos^4 \theta \rangle \gamma_{ZZZZ} + (1 - 2 \langle \cos^2 \theta \rangle + \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\ &+ 6(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{XXZZ}. \end{aligned}$$

- Calcul de γ_{yyyy} :

En ce qui concerne ce terme, le calcul est exactement le même que le précédent en remplaçant z par y . Ainsi on aboutit à :

$$\gamma_{yyyy} = C_{yZ}^4 \gamma_{ZZZZ} + (1 - C_{yZ}^2)^2 \gamma_{YYYY} + 6\gamma_{XXZZ} C_{yZ}^2 (1 - C_{yZ}^2). \quad (5.49)$$

D'après (5.47), $C_{yZ} = \sin \phi \sin \theta$, et d'après le tableau précédent, $\langle \sin^2 \phi \rangle = 1/2$ et $\langle \sin^4 \phi \rangle = 3/8$, soit :

$$\begin{aligned} \gamma_{yyyy} &= 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle \gamma_{ZZZZ} + (1 - \langle \sin^4 \theta \rangle + 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\ &+ 6\gamma_{XXZZ} (1/2 \langle \sin^2 \theta \rangle - 3/8 \langle \sin^4 \theta \rangle) \end{aligned}$$

- Calcul de γ_{zzyy} :

En appliquant le même raisonnement, mais du fait que le calcul est cette fois beaucoup plus lourd que les précédents, je n'indiquerai que le résultat final :

$$\begin{aligned}
\gamma_{zzyy} = & C_{zZ}^2 C_{yZ}^2 \gamma_{ZZZZ} + (C_{zY}^2 C_{yY}^2 + C_{zZ}^2 C_{yZ}^2) \gamma_{YYYY} \\
& + \gamma_{XXYY} (C_{zX}^2 C_{yY}^2 + 4C_{zX} C_{zY} C_{yX} C_{yY} + C_{zY}^2 C_{yX}^2) \\
& + \gamma_{YYZZ} (C_{zY}^2 C_{yZ}^2 + 2C_{zY} C_{zZ} C_{yZ} C_{yY} \\
& + C_{zZ}^2 C_{yY}^2 + 2C_{zZ} C_{zY} C_{yY} C_{yZ} \\
& + C_{zX}^2 C_{yZ}^2 + 2C_{zX} C_{zZ} C_{yX} C_{yZ} \\
& + C_{zZ}^2 C_{yX}^2 + 2C_{zZ} C_{zX} C_{yZ} C_{yX})
\end{aligned} \tag{5.50}$$

ce qui permet d'obtenir, après calculs :

$$\begin{aligned}
\gamma_{zzyy} = & 1/2(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{ZZZZ} \\
& + (1/6 + 1/3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1/2 \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{YYYY} \\
& + (1/2 - 5/2 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3 \langle \cos^4 \theta \rangle) \gamma_{XXZZ}.
\end{aligned} \tag{5.51}$$

• Calcul de γ_{yzzz} :

Ce terme est particulier, dans le sens où γ_{YZZZ} (dans le repère moléculaire) est nul. Dans le milieu à symétrie axiale dans lequel nous sommes placés pour notre étude, les repère du laboratoire et mobile sont confondus. Ce terme est donc supposé être nul également. Néanmoins, le calcul est effectué afin de le vérifier. Ainsi, on obtient :

$$\begin{aligned}
\gamma_{yzzz} = & (C_{yX} C_{zX}^3 + C_{yY} C_{zY}^3) \gamma_{YYYY} + C_{yZ} C_{zZ}^3 \gamma_{ZZZZ} \\
& + 3(C_{yX} C_{zX} C_{zY}^2 + C_{yY} C_{zY} C_{zX}^2) \gamma_{XXYY} \\
& + 3(C_{yY} C_{zY} C_{zZ}^2 + C_{yZ} C_{zZ} C_{zY}^2) \gamma_{ZZYY} \\
& + 3(C_{yX} C_{zX} C_{zZ}^2 + C_{yZ} C_{zZ} C_{zX}^2) \gamma_{XXZZ}.
\end{aligned} \tag{5.52}$$

Ce qui, après calcul, donne effectivement le résultat attendu :

$$\gamma_{yzzz} = 0. \tag{5.53}$$

Pour les mêmes raisons, il en va de même pour le terme γ_{zyyy} .

5.7 Annexe 2 : Calcul du taux de conversion en énergie de la THG

Afin de calculer ce taux de conversion en énergie, nous nous sommes placés dans les conditions d'une mesure typique de THG à basse pression. Lors de cette mesure, la sonde était polarisée circulairement, d'énergie à l'intérieur de la cuve égale à $45 \mu J$, et la mesure faite à une tension de PM de 460 V. Durant cette expérience, nous n'utilisons pas de lame demi-onde pour tourner la polarisation de la THG en sortie de cuve mais c'était la polarisation pompe qui était tournée avant la cuve (ainsi c'est l'alignement moléculaire qui était tourné, ce qui, nous l'avons vérifié, revenait exactement au même). Cette précision est importante car on ne tiendra donc pas compte du coefficient de réflexion en énergie de la lame demi-onde à 266 nm.

La première chose est donc d'évaluer le taux de transmission de troisième harmonique depuis la cuve jusqu'au PM. Cette THG produite commence donc par traverser le second hublot de la cuve, ce sont donc 2 dioptries air-verre que rencontre le faisceau, chacun induisant une réflexion de 4 %, ce que nous approximons à une perte de 10 % pour le hublot. Le faisceau traverse ensuite une lentille de silice, ce sont à nouveau 2 dioptries air-verre qui induisent une nouvelle perte de 10 %. Puis la TH est réfléchiée à 2 reprises sur les miroirs dichroïques, chacun possédant un taux de réflexion de 98 %. La réflexion sur le hublot de silice à Brewster induit une réflexion de 14.6 % et enfin la transmission à travers le filtre passe-bande se fait à hauteur de 20 %. Au final on a donc :

$$T(3\omega) = (0.9)^2 \times (0.98)^2 \times 0.146 \times 0.2 = 2.27 \times 10^{-2} = 2.27\%. \quad (5.54)$$

D'après les spécifications du PM (modèle Hamamatsu H5783-06), le facteur d'amplification est d'environ 10^4 pour une tension de 460 V. Pour ce facteur d'amplification, la tension délivrée par le PM vers l'oscilloscope est de 50 mV pour une résistance du montage de 50Ω , ce qui donne une intensité du signal crête visualisé de 1mA. Le temps de réponse $\Delta\tau$ lié à la bande passante de l'oscilloscope (100 MHz) est de 4.5 ns. On obtient la charge électrique suivant la relation :

$$q \simeq i_{\text{crête}} \times \Delta\tau = 4.5 \times 10^{-12} C. \quad (5.55)$$

Il reste maintenant à exprimer le gain du PM en Ampères/Watt. Celui-ci est le produit du facteur d'amplification déterminé précédemment par le rendement quantique de la cathode. A 266 nm cette dernière est de $3 \times 10^{-2} A/W$. Le gain est donc de 300 A/W.

Finalement, on obtient l'énergie de la radiation à 3ω vue par le PM par :

$$E(3\omega)_{PM} \simeq \frac{q}{G} = \frac{4.5 \times 10^{-12}}{300} = 1.5 \times 10^{-14} J. \quad (5.56)$$

L'énergie de la radiation à 3ω générée dans la cuve s'obtient selon :

$$E(3\omega)_{\text{cuve}} \simeq \frac{E(3\omega)_{PM}}{T(3\omega)} = \frac{1.5 \times 10^{-14}}{2.27 \times 10^{-2}} = 6.6 \times 10^{-13} J. \quad (5.57)$$

Le taux de conversion en énergie de THG est bien sur le rapport entre l'énergie de la THG et l'énergie incidente :

$$\frac{E(3\omega)_{\text{cuve}}}{E(\omega)_{\text{cuve}}} = \frac{6.6 \times 10^{-13}}{45 \times 10^{-6}} = 1.5 \times 10^{-8}. \quad (5.58)$$

Ce calcul est valable à basse pression (0.1 bar), pour une polarisation sonde circulaire et une longueur d'interaction d'environ 1 mm. Dans le cas d'une mesure à haute pression, ou avec une polarisation sonde linéaire, ce taux de conversion augmente de manière significative.

6. MESURE DE THERMALISATION ULTRA-RAPIDE PAR ALIGNEMENT MOLÉCULAIRE

6.1 Introduction

Dans cette partie l'alignement moléculaire est utilisé comme un outil de caractérisation. En effet, nous l'utilisons pour sonder la variation de température d'un échantillon moléculaire à l'état gazeux soumis à une interaction avec un laser. Cette interaction conduit à déposer de l'énergie dans le système, qui, du fait des relaxations collisionnelles, va amener celui-ci dans un nouvel équilibre thermodynamique. Par rapport à l'état de base, ce nouvel équilibre est à température plus élevée. C'est cette hausse, ainsi que les dynamiques relaxationnelles de molécules excitées, que nous cherchons à mesurer à l'aide de l'alignement moléculaire. Un autre objectif de l'étude est de valider le modèle de dynamique moléculaire classique (CMDS) de Hartmann et al. [1].

6.2 Approche théorique

Le principe de cette étude est d'investiguer, grâce à l'alignement moléculaire, le dépôt d'énergie d'une première impulsion dans un milieu gazeux. Une première impulsion vient donc exciter le milieu, lui apportant de l'énergie. Une partie de l'énergie de cette impulsion est transférée aux molécules du milieu sous forme d'énergie rotationnelle par le biais d'excitations Raman non-résonnantes. Cet apport d'énergie provoque une hausse quasi-instantanée de température rotationnelle pouvant atteindre plusieurs centaines de Kelvin [1]. Comme le montre la figure 6.1, obtenue d'après des simulations de Dynamique Moléculaire Classique (CMDS) [1], la décroissance de l'énergie rotationnelle du fait des collisions provoque l'augmentation de l'énergie translationnelle dans le milieu. Ce processus aboutit finalement à un nouvel équilibre de Boltzmann à une température supérieure à la température initiale. La distribution de population va donc être modifiée.

Si une fois l'équilibre atteint, une seconde pompe vient à nouveau exciter le milieu, et qu'une sonde de faible énergie vient mesurer les modifications induites, celle-ci va pouvoir mesurer l'alignement moléculaire induit à partir d'un nouvel état de base. Ceci va se traduire, comme montré dans le premier chapitre avec l'équation (3.13) rappelée ci dessous, par une modification de l'observable :

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \cos^2\theta | \Psi(t) \rangle. \quad (6.1)$$

Ainsi, un paquet d'ondes rotationnel est induit à partir de chaque nouveau niveau d'énergie $|J_0, M_0\rangle$ initialement peuplé. Comme expliqué dans le premier chapitre équation (3.17) et rappe-

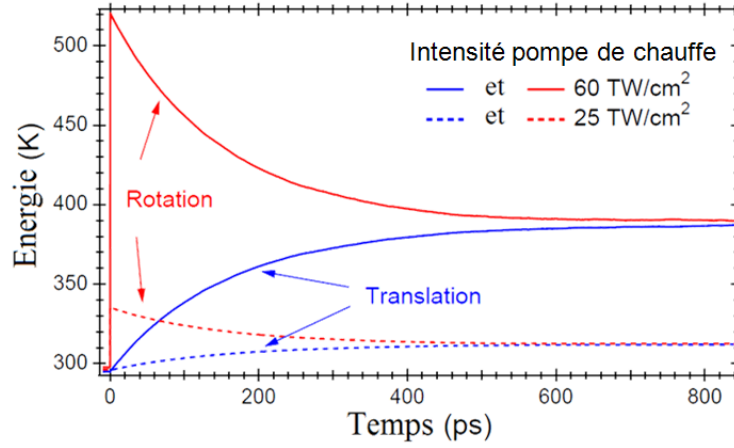


Fig. 6.1: Evolution des énergies rotationnelle et translationnelle de molécules de CO_2 excitées par une impulsion laser de 100 fs pour : trait plein une intensité de 60 TW.cm^{-2} , et en trait pointillé : une intensité de 25 TW.cm^{-2} . La température initiale est de 300 K.

lée ci-dessous, le moyennage thermique correspond à la somme de ces paquets d'ondes rotationnels sur l'ensemble des niveaux initialement peuplés.

$$\langle \cos^2\theta \rangle(t) = \sum_{J_0=0}^{\infty} \rho_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{J_0} \langle \cos^2\theta \rangle_{J_0, M_0}(t). \quad (6.2)$$

L'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$ est donc sensible à la température. Le but est de mesurer la modification de cette observable une fois ce nouvel équilibre de Boltzmann atteint, afin de déterminer la température de thermalisation de l'échantillon moléculaire. Nous verrons plus loin que si l'équilibre de Boltzmann n'est pas atteint, les résultats obtenus sont fortement différents (voir figure (6.8)). Le processus de relaxation illustré en figure 6.1 met en évidence des transferts d'énergie entre les niveaux rotationnels et translationnels. De nombreuses techniques, [83], [84] permettent de mesurer les relaxations dues à des transferts entre niveaux d'énergie à l'échelle de la microseconde (entre niveaux vibrationnels et translationnels par exemple). Dans le cadre de notre étude, les transferts étudiés sont beaucoup plus rapides, et les techniques précédentes s'avèrent inefficaces pour mesurer ces relaxations. A ma connaissance, une seule technique [85] a permis de donner une estimation grossière du temps de relaxation Rotationnel-Translationnel dans SF_6 à très basse pression par spectroscopie photoacoustique. Les techniques pompe-sonde de mesure de l'alignement moléculaire permettent une résolution temporelle de quelques centaines de fs, celles-ci offrent donc la possibilité d'évaluer les dynamiques temporelles de thermalisation. C'est pour cette raison que nous utilisons ici le concept d'alignement moléculaire pour sonder l'élévation de température d'un échantillon moléculaire consécutive à l'augmentation de l'énergie rotationnelle de molécules de CO_2 à température et pression ambiantes.

Nous avons vu dans le premier chapitre que la température avait une forte influence sur l'alignement moléculaire. La figure 6.2 sur laquelle on peut voir que plus la température initiale augmente, plus les transitoires d'alignement sont fins temporellement et d'amplitude moindre rappelle cette influence.

La forme de la trace d'alignement moléculaire apporte donc une information directe sur la

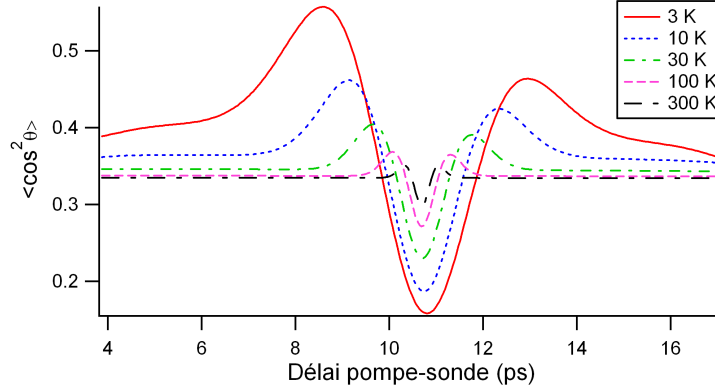


Fig. 6.2: Evolution du premier transitoire de CO_2 en fonction de la température pour une intensité de 10 TW.cm^{-2}

température de l'échantillon étudié, et donc sur la température de thermalisation atteinte.

6.3 Présentation du modèle CMDS [1]

Un aspect supplémentaire de l'étude était de vérifier les calculs classiques de dynamique moléculaire effectués par J.M. Hartmann et C. Boulet. Ceux-ci ont pour objectif de modéliser les relaxations rotationnelles et l'alignement non-adiabatique de molécules linéaires à l'état gazeux par champ laser non-résonnant sous conditions dissipatives. Une description complète de ce modèle est disponible à la référence [1].

Ce modèle est basé sur une description classique du mouvement des molécules linéaires où les énergies rotationnelles sont quantifiées dans un second temps pour que le modèle puisse être comparé à des résultats expérimentaux (les transitoires d'alignement étant dus à la quantification des niveaux rotationnels).

Dans ce modèle, l'alignement moléculaire dû à l'interaction avec le laser est traité de la manière suivante :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \left[\sum_{m=1}^{N_m} (\vec{U}_m(t) \cdot \vec{z})^2 \right] / N_m, \quad (6.3)$$

avec $\vec{U}_m(t)$ un vecteur unitaire le long de l'axe de la molécule, N_m le nombre de molécules et $\vec{z}$ l'axe de polarisation du champ électrique laser. Les molécules sont traitées comme des rotateurs rigides, la distorsion centrifuge y étant négligée, cependant ceci affecte seulement légèrement la forme des transitoires d'alignement. Les données d'entrée du modèle sont les paramètres moléculaires de CO_2 , le potentiel intermoléculaire de cette molécule, ainsi que les caractéristiques géométriques du champ laser exciteur. Hormis ces paramètres, le modèle ne prend en compte aucun paramètre ajusté et les collisions sont traitées intrinsèquement au programme.

Afin de requantifier l'approche classique décrite précédemment, la démarche fut d'associer les J pairs (car ce sont les seuls à être peuplés dans CO_2) à la vitesse angulaire classique ω par le biais de l'énergie. Ceci est fait de la manière suivante :

$$\frac{1}{2}I\omega_m^2 \sim \frac{\hbar^2}{2I}J_m(J_m + 1) \quad (6.4)$$

$$\omega_m \sim \frac{\hbar}{I}(J_m + 1/2) \text{ pour } J_m^2 \gg 1 \quad (6.5)$$

avec I le moment d'inertie des molécules.

Afin de respecter les règles de transition $\Delta J = \pm 2$, l'équation (6.5) devient :

$$\omega_m \approx \frac{\hbar}{I}(J_m - 1/2) \text{ pour les transitions } O, \quad (6.6)$$

$$\omega_m \approx \frac{\hbar}{I}(J_m + 3/2) \text{ pour les transitions } S. \quad (6.7)$$

La dernière quantité requantifiée est la dérivée du vecteur unitaire le long de l'axe de la molécule $\vec{U}_m(t)$ qui est transformé selon :

$$\dot{\vec{U}}_m(t) \rightarrow \dot{\vec{U}}_m(t) \frac{\hbar \sqrt{J_m(J_m + 1)}}{I \|\dot{\vec{U}}_m(t)\|} \quad (6.8)$$

6.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est celui représenté en figure 6.3. Ce dispositif est identique à celui utilisé pour la technique de mesure de biréfringence 1D, hormis le fait qu'une pompe supplémentaire est mise en oeuvre. Cette pompe se propage colinéairement à la seconde pompe et interagit avec le milieu moléculaire 500 ps avant. Le milieu moléculaire étudié est un échantillon gazeux de CO_2 dans une cuve statique à pression ambiante, et initialement à température ambiante.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre et dans le paragraphe présentant la technique de biréfringence 1D, le signal obtenu fournit une information sur la biréfringence au carré induite par l'alignement moléculaire convoluée avec l'enveloppe temporelle de la sonde :

$$I_{sig}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonde}(t - \tau) \Delta n_{bir}^2(t) dt, \quad (6.9)$$

avec I_{sonde} le profil temporel de la sonde et $\Delta n_{bir}(t)$ la biréfringence induite. Ici, le signal est produit par le couple pompe d'alignement/sonde. Nous allons mesurer les modifications de $I_{sig}(\tau)$ liées à la présence de la pompe de préchauffage. Néanmoins, la présence de cette dernière pompe peut provoquer des artefacts dont l'action se répercuterait sur l'alignement mesuré.

Nous avons vérifié que nos mesures n'étaient pas affectées par des effets thermiques dans les optiques traversées. La pompe de préchauffage de forte énergie pourrait en effet modifier la focalisation des faisceau pompe d'alignement et faisceau sonde à travers un effet thermique modifiant leur front d'onde. De ce fait, une modification du signal d'alignement pourrait être observée sans lien avec une élévation de température de l'échantillon moléculaire. Pour vérifier cela, nous avons fait deux mesures comparatives. Dans un cas, nous avons mesuré le signal d'alignement sans pompe de chauffe, et dans le second cas nous avons mesuré ce signal en ayant placé la pompe de préchauffage quelques dizaines de picosecondes après le couple pompe d'alignement/sonde. La cadence de tir du laser étant de 100 Hz, deux impulsions consécutives

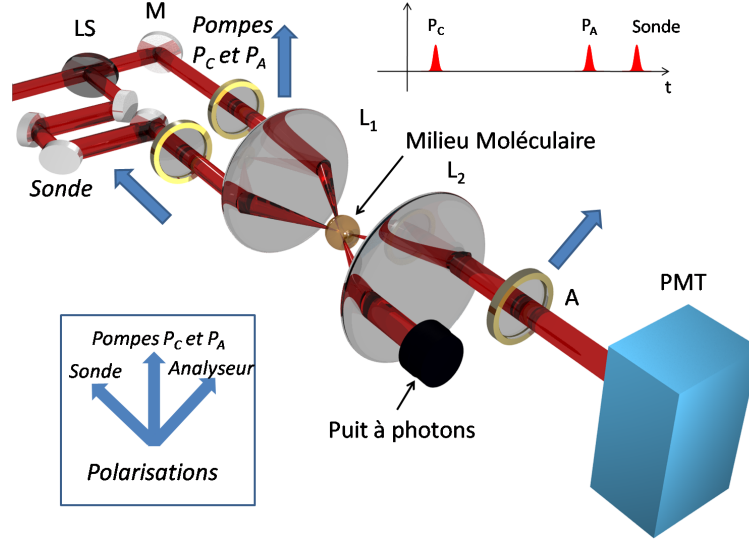


Fig. 6.3: Représentation du dispositif expérimental mis en oeuvre pour l'étude de thermalisation. Celui-ci est identique à celui de biréfringence 1D. LS : lame séparatrice, M : miroir, L_1 : lentille de focalisation, L_2 : lentille de collimation, A : analyseur, PMT : tube photo-multiplieur, P_C : pompe de préchauffage, P_A : pompe d'alignement

sont séparées de 10 ms. Pour une telle durée, aucun alignement moléculaire ni même effet de relaxation collisionnel n'est mesurable (ceux-ci ayant lieu à des échelles de temps beaucoup plus réduites). En comparant les résultats obtenus, nous n'avons observé aucune différence notable. En conclusion, si un effet de la pompe de préchauffage sur le signal d'alignement est observé, celui-ci ne pourra pas être attribué à un effet thermique dans les optiques.

Un autre artéfact qui pourrait être induit par la pompe de préchauffage et dont l'action serait visible sur le signal d'alignement induit par la seconde pompe et mesuré par la sonde est un effet de propagation dû à la présence d'un plasma. En effet, si la pompe de préchauffage induit un plasma dans le milieu moléculaire, celui-ci va modifier la propagation de la pompe d'alignement, et donc provoquer une modification de l'alignement mesuré par la sonde. Afin de s'assurer de l'absence d'éventuels effets de propagation, nous avons effectué une mesure avec impulsion de préchauffage et une mesure sans impulsion de préchauffage dans un gaz atomique : l'Argon. Ce gaz s'ionise aux mêmes éclaircissements que CO_2 , ne s'aligne pas et aucune élévation de température n'y est attendue. Le signal mesuré au délai zéro n'est donc qu'une réponse purement électronique fortement non-linéaire, et donc fortement sensible aux variations d'intensité. Une modification de la pompe d'alignement liée à des effets de propagation donnerait lieu à une modification de son intensité, et ainsi du signal mesuré. Au cours de ces mesures nous n'avons observé aucune différence entre les deux expériences. Nous avons donc pu conclure que nos mesures n'étaient pas affectées par des effets de propagation.

6.5 Résultats obtenus

Des mesures ont été effectuées dans CO_2 à l'aide du montage décrit ci-dessus. Tout d'abord, il est utile de préciser qu'aucun alignement transitoire ou permanent n'a été mesuré 500 ps

après interaction avec la première pompe (mais avec la pompe d'alignement éteinte), ce qui traduit bien le fait que la thermalisation de l'échantillon était atteinte. La figure 6.4 présente des mesures effectuées afin de vérifier et d'illustrer l'influence de la pompe de préchauffage. Lors de ces mesures, l'intensité de la pompe servant à induire l'alignement moléculaire dans le milieu est de 25 TW.cm^{-2} . La figure (a) présente deux mesures expérimentales effectuées dans les mêmes conditions, avec dans un cas pré-chauffage du milieu par une impulsion de 60 TW.cm^{-2} (trait pointillé), et dans l'autre cas non pré-chauffage du milieu (trait plein). Nous pouvons très clairement voir l'effet de la pompe de pré-chauffage sur cette figure puisque l'amplitude du transitoire d'alignement mesuré diminue, comme prévu par la figure (6.2). La figure (b) présente des simulations numériques dans les conditions de (a) et ont été obtenues avec le modèle CMDS [1]. Ces simulations sont en très bon accord avec les mesures expérimentales effectuées.

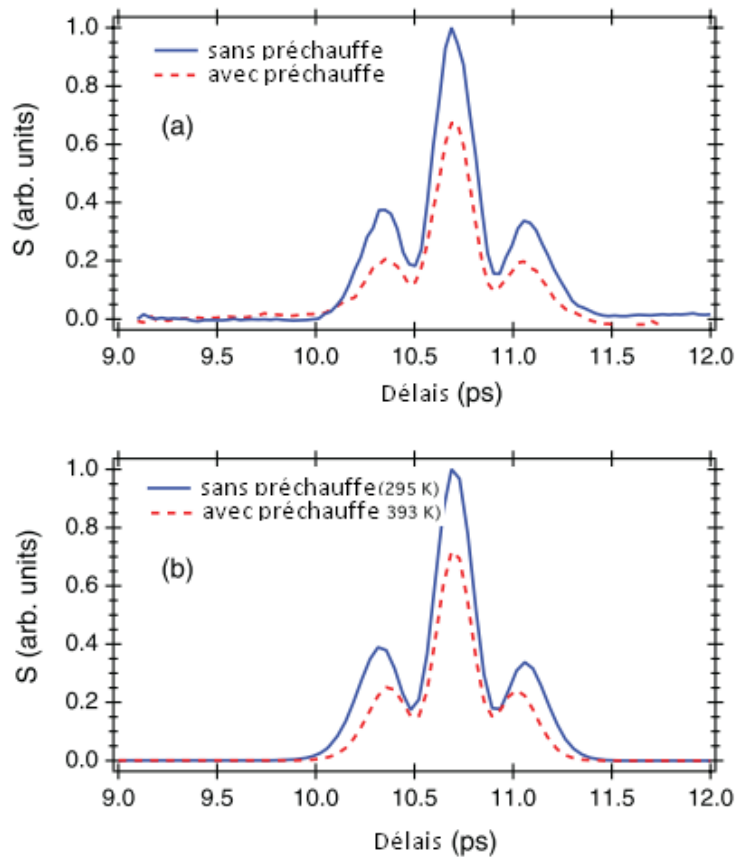


Fig. 6.4: (a) : Mesures de biréfringence du premier transitoire d'alignement de CO_2 avec impulsion de préchauffage de 60 TW.cm^{-2} d'éclairement (trait pointillé rouge), et sans impulsion de préchauffage (trait plein bleu). (b) : simulations numériques de (a) réalisées avec le modèle CMDS [1]

La figure 6.5 présente des mesures expérimentales du premier transitoire de CO_2 pour différentes intensités de l'impulsion de pré-chauffage. Ces mesures illustrent très clairement l'effet de hausse de température sur l'alignement moléculaire dû à l'augmentation de l'éclairement de l'impulsion de pré-chauffage. Nous pouvons voir que l'amplitude du transitoire d'alignement diminue pendant que sa largeur temporelle décroît également. Ce comportement est en adéquation avec

celui décrit dans le premier chapitre et dans le paragraphe traitant de l'influence de la température sur l'alignement moléculaire. On rappelle qu'une température élevée élargit la distribution des populations sur les différents niveaux rotationnels, ce qui rend le rephasage du paquet d'ondes rotationnels créé par l'interaction plus bref dans le temps.

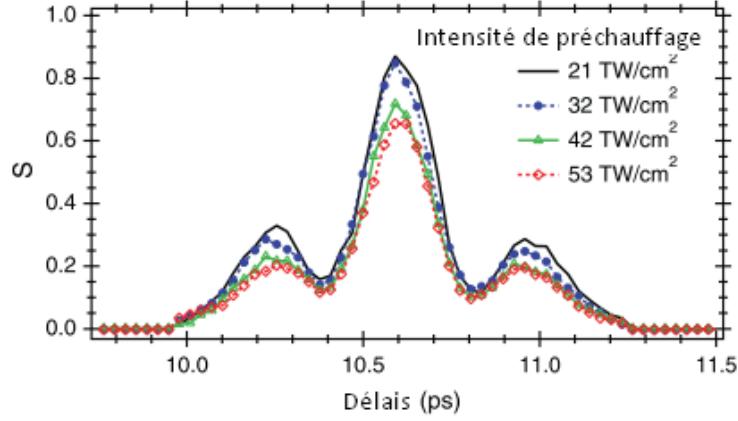


Fig. 6.5: Premier transitoire d'alignement de CO_2 mesuré pour différentes intensités de l'impulsion de préchauffage

L'élévation de la température influence aussi la décroissance de l'alignement moléculaire au cours du temps après l'excitation par la pompe d'alignement. On peut évaluer cette influence en estimant le taux de décroissance des transitoires d'alignement, qui est inversement proportionnel à la densité moléculaire (ρ) que l'on suppose constante au cours de l'expérience au vu des très courtes périodes de temps d'étude.

Du fait des collisions entre molécules, l'aire des transitoires d'alignement moléculaire décroît exponentiellement au cours du temps. La mesure de cette variation d'aire est même plus pertinente que la mesure des variations d'amplitude ou de largeur temporelle des transitoires d'alignement, pour traduire l'effet d'élévation de température. A titre d'exemple, une variation d'intensité de l'impulsion de préchauffage de 21 à 53 $\text{TW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ne produit qu'une réduction de largeur temporelle des transitoires d'alignement de 0.1 ps, alors que leur aire varie d'un facteur 2. Etant donné que nous sommes sensibles à l'intensité du champ détecté, cette décroissance exponentielle est au carré. Ainsi l'aire des transitoires évolue au cours du temps selon :

$$\text{Aire}_{\text{transitoire}}(t) = \text{Aire}_{\text{transitoire}}(t = 0) \times e^{-2t/\tau_{\text{décroissance}}}, \quad (6.10)$$

avec $\text{Aire}_{\text{transitoire}}(t = 0)$ l'aire du transitoire d'alignement à un temps de référence. Le temps t représente la différence de temps entre le transitoire de référence et le transitoire étudié.

Au cours de nos expériences (sous une pression de 1 bar), nous avons mesuré les aires des premiers et cinquièmes transitoires d'alignement (figure 6.7), en présence et en l'absence de pompe de chauffe (d'intensité 60 TW/cm^2). A l'aide de l'équation 6.10, nous avons pu déterminer les valeurs des taux de décroissance en présence et en l'absence de pompe de chauffe. Ces valeurs sont respectivement de 55.2 et 59 ps, en accord avec le modèle classique (CMDs) de J-M Hartmann et C.Boulet : 54.2 et 59.5 ps. En présence de pompe de préchauffage, l'alignement moléculaire décroît donc 6.4 % plus rapidement. Ceci traduit l'effet d'augmentation de température dans le milieu moléculaire.

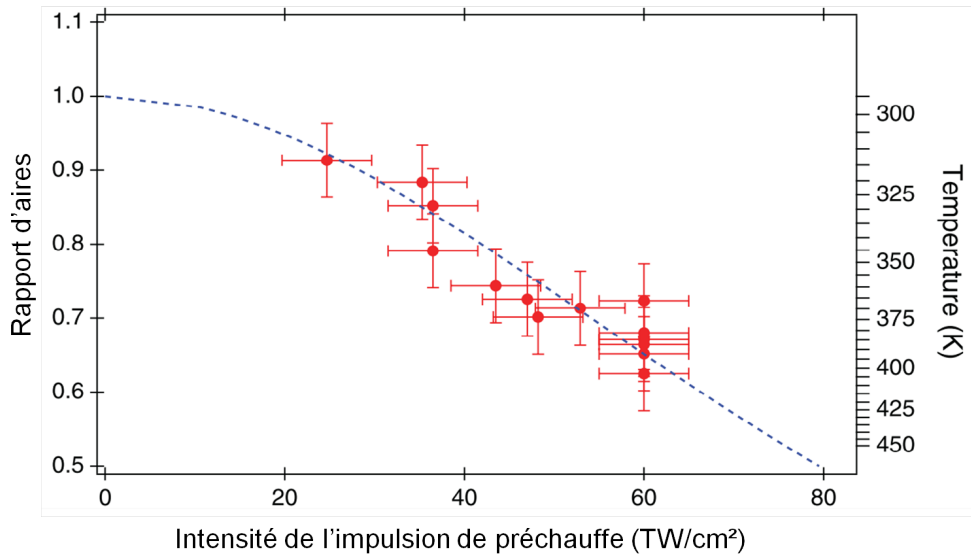


Fig. 6.6: Premier transitoire d'alignement de CO_2 mesuré pour différentes intensités de l'impulsion de préchauffage

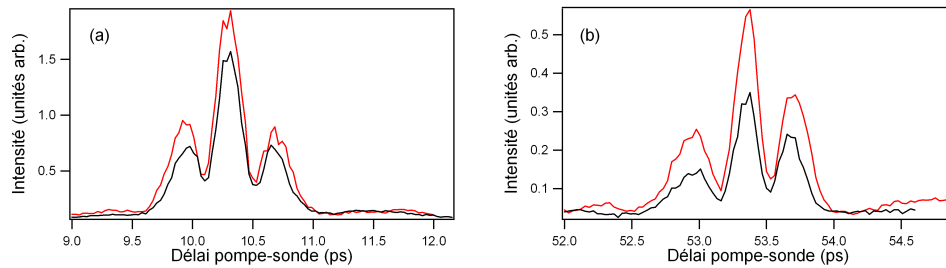


Fig. 6.7: (a) : Premier transitoire d'alignement de CO_2 , (b) : cinquième transitoire d'alignement de CO_2 . Mesures réalisées sans pompe de préchauffage (en rouge) et avec pompe de préchauffage (en noir). La pompe d'alignement a une énergie de $120 \mu\text{J}$ et la pompe de préchauffage a une énergie de $270 \mu\text{J}$.

La figure (6.6) illustre l'effet d'une pompe de préchauffage sur l'aire du premier transitoire d'alignement. Sur cette figure sont illustrées différentes mesures expérimentales effectuées pour différentes intensités de l'impulsion de préchauffage. Nous avons représenté le rapport des aires du premier transitoire avec impulsion de préchauffage et du premier transitoire sans impulsion de préchauffage. Les mesures expérimentales sont représentées par des cercles rouges, la simulation

numérique réalisée par le modèle CMDS [1] est représentée par le trait pointillé. L'axe des ordonnées de droite indique les températures de thermalisation atteintes pour chaque intensité de préchauffage. L'erreur globale des mesures est estimée à 10-15 % compte tenu de nos techniques de mesure expérimentales. L'accord entre les prévisions du modèle théoriques et les résultats expérimentaux est là encore très bon. Le modèle CMDS a permis de prévoir l'influence sur l'alignement moléculaire si l'équilibre de Boltzmann n'est pas atteint. Ceci est illustré sur la figure (6.8), où la forme du premier transitoire d'alignement de CO_2 a été calculé pour différents délais entre l'impulsion de préchauffage et l'impulsion d'alignement. Il apparaît sur cette figure que la forme du premier transitoire d'alignement de CO_2 est très fortement modifiée dans de tels cas. Cet effet sera l'objet d'une prochaine étude.

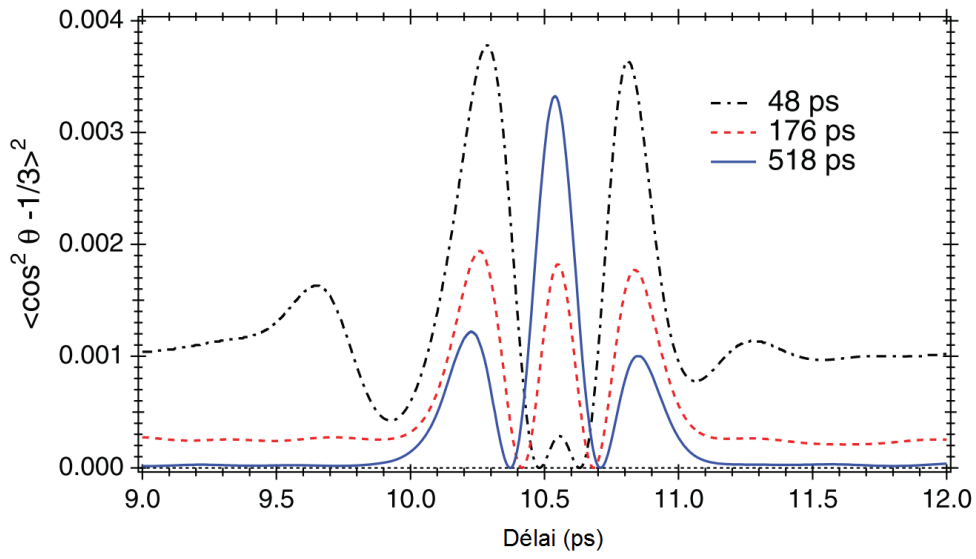


Fig. 6.8: Calcul numérique du premier transitoire d'alignement de CO_2 pour différents délais entre l'impulsion de préchauffage et l'impulsion d'alignement

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, une application de l'alignement moléculaire est présentée. L'alignement moléculaire est ici utilisé pour mesurer la thermalisation ultra-rapide atteinte par un échantillon moléculaire ayant interagit avec une impulsion laser non-résonnante. L'intérêt de l'utilisation de l'alignement moléculaire dans un tel cas est que sa dynamique permet de réaliser des mesures de température à des échelles de temps très réduites. Nous avons vu que la forme des transitoires d'alignement traduit l'évolution des phénomènes relaxationnels ayant lieu dans l'échantillon moléculaire. Cette méthode s'avère donc être un outil particulièrement pertinent pour l'étude de relaxations Rotationnel-Rotationnel ou encore Rotationnel-Translationnel. Nous avons également vu que le modèle CMDS [1] reproduit particulièrement bien les expériences effectuées.

7. ANNEXE 1

On the interpretation of negative birefringence observed in strong-field optical pump-probe experiments: high-order Kerr and plasma grating effects

G. Karras, P. Béjot, J. Houzet, E. Hertz, F. Billard, B. Lavorel, and O. Faucher

*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne,
9 Av. A. Savary, BP 47 870, F-21078 DIJON Cedex, France*

(Dated: July 18, 2013)

The analysis of negative birefringence optically induced in major air components (Loriot et al., [1]) is revisited in light of the recently reported plasma grating-induced phase-shift effect predicted for strong field pump-probe experiments (Wahlstrand and Milchberg, [2]). The nonlinear birefringence induced by a short and intense laser pulse in argon is measured by femtosecond time-resolved polarimetry. The experiments are performed with degenerate colors, where the pump and probe beam share the same spectrum, or with two different colors and non-overlapping spectra. The interpretation of the experimental results is substantiated using a numerical 3D+1 model accounting for nonlinear propagation effects, cross-beam geometry of the interacting laser pulses, and detection technique. The model also includes the ionization rate of argon and high-order Kerr indices introduced by Loriot et al. enabling to assess the contribution of both terms to the observed effect. The results show that the ionization-induced phase-shift effect is minor compared to the high-order Kerr effect formerly introduced, the latter allowing a reasonably good reproduction of the experimental data for the present conditions.

PACS numbers: 42.65.Jx, 42.65.Hw, 42.65.Re

I. INTRODUCTION

Recently, we reported on the observation of unexpected large nonlinear dynamics in the measurements of optically induced birefringence of major air components using a pump-probe time-resolved polarization technique [1, 3]. For the investigated N_2 , O_2 , and Ar gases, the intensity dependence of the reported effect shared the same behavior. In the lower limit, i.e., below ~ 10 TW/cm², the induced birefringence followed the applied field intensity. Around 25 TW/cm², a saturation of the signal was observed leading to an inversion and then followed by a very fast change of the birefringence for larger intensities. We attributed the transition between these linear and nonlinear regimes to a saturation of the electronic Kerr effect induced by the intense short laser pulse. Based on different assumptions we proposed a phenomenological model by introducing in the standard definition of the nonlinear refractive index $\Delta n = n_2 I$, where n_2 is the Kerr index and I is the applied intensity [4], high-order Kerr (HOK) terms n_4 , n_6 , n_8 , and eventually n_{10} [1, 3, 5]. Starting from the weak field regime, each term was successively fitted to the experiment by gradually increasing the intensity so as to minimize cross correlations. The intensity at the interaction region was carefully estimated by simultaneously recording the birefringence signal resulting from field-free alignment of a molecular gas [6–8]. In the HOK model, where the nonlinear refractive index is defined by $\Delta n = n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + n_8 I^4$, the saturation and inversion of the electronic Kerr index are due to negative n_4 and n_8 terms. It is well known that the optical Kerr effect plays a central role in the nonlinear propagation of short and intense laser pulses such as self-phase modulation, self-focusing, pulse compression, and laser filamentation [9–13]. The potential impact of the

HOK model on the last process was presented in Refs. [14] and [5]. These works reveal that Kerr saturation due to high-order terms can lead under certain conditions to a self-guided nonlinear pulse propagation without requiring the need for a plasma production. This prediction stands against the standard model of filamentation where the plasma acts as the primary mechanism responsible for the arrest of Kerr-induced self focusing in a gas. It is important to mention that the HOK model predicts also the standard regime of filamentation; the boundary between the standard and the all-Kerr regime being ruled by the characteristics of the applied laser electric field [5]. The existence of these two distinguishable filamentation regimes is supported by an experiment [15] that compared long pulse versus short pulse filamentation produced in argon using a bipulse setup.

The change of paradigm introduced by the HOK model [16] has ignited an ongoing active debate questioning the physical meaning or the existence of the Kerr saturation reported in Refs. [1, 3]. In this respect, several theoretical studies have been focused on the microscopic origin of the HOK effect either by solving the 1D or 3D Schrödinger equation for an atom exposed to a strong laser field [17–24] or by applying the concept of nonlinear Kramers-Kronig relations [25, 26]. Although the literature published on this issue has contributed to get a much better insight into the temporal dynamics responsible for the nonlinear atomic response at the driving field frequency, the relevance of the HOK model for short-pulse long-wavelength propagation is still controversial. The existence of the HOK effect has also been challenged by the recent report of Wahlstrand and Milchberg on ionization-induced birefringence in pump-probe experiments [2]. The authors of this work argue that a pump-probe cross-phase shift generated through a plasma grat-

ing (PG) could provide an alternative explanation to the negative birefringence observed in Refs. [1, 3]. In more details, they show that in case of non-collinear pump-probe experiment employing degenerate frequencies (i.e. the same color for the pump and probe beam) and non-collinear linearly polarized fields, the optical interference between the pump and probe field leads to a spatial intensity grating. When the pump intensity is sufficiently high, the ionization induced by this intensity modulation embeds a plasma grating into the gas medium. Because the grating is due to the addition of the pump field with the projection of the probe field along the direction of the pump field, the resulting two-beam coupling effect only affects the phase of the parallel field components. This leads to a transient birefringence undergone by the probe beam during the temporal overlapping of the two beams. The pump-probe signal predicted by the plasma grating is featured by an asymmetric profile as well as a power dependence proportional to the ionization rate of the gas [2, 27]. The former lies in the fact that the plasma stems from the accumulation of ionized electrons during the pulse and therefore behaves as a retarded effect.

The aim of the present work is to assess the role of the plasma grating on the negative birefringence signal observed by Loriot et al. in a pump-probe experiment [1, 3]. To this end, we will present a quantitative analysis of a new series of experimental data based on 3D+1 numerical simulations including both semi-empirical HOK and PG models. By investigating the influence of the pulse parameters like the pump intensity, frequency chirp, and probe frequency we will show that the negative birefringence observed in the experiment can not be solely ascribed to the plasma grating effect. The experimental setup used for the one- and two-color transient birefringence measurements is discussed in section II. The theoretical model used for the numerical simulations of the 3D+1 nonlinear propagation in a pump-probe cross-beam geometry is described in section III. The results of the one- and two-color experiment together with direct comparisons with numerical simulations are presented and discussed in section IV.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup used for the presented measurements is depicted in figure 1. It is a typical pump-probe scheme that has been reported previously [1] and takes advantage of the depolarization of the probe beam when the later interacts with a birefringent medium optically induced by a pump pulse. The laser source is a chirped pulse amplified Ti:Sapphire system which delivers pulses centered at 790 nm with 3 mJ energy per pulse (100 fs pulse duration) at 1 kHz repetition rate. Pump and probe pulse are formed by splitting the output beam into two parts using a beam splitter. Control of the energy and polarization of each pulse is accomplished using a zeroth-order half-wave plates and glan polarizers,

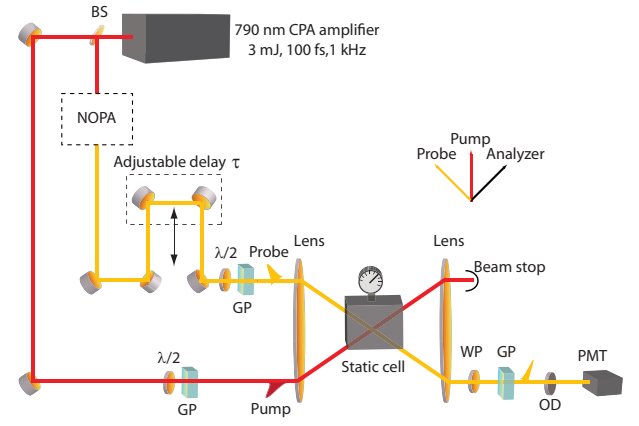


FIG. 1: (Color online) Pump-probe setup for laser-induced birefringence measurements. BS: Beam Splitter, GP: Glan Polarizer, OD: Neutral Optical Density, WP: Wave Plate, PMT: Photo Multiplier Tube. The relative polarizations of the pump, probe, and analyzer are shown in the inset. The noncollinear optical parametric amplifier is only used for the purpose of the two-color pump-probe measurements.

while their relative delay is adjusted using a motorized stage. Wavelength tunability, here for the probe beam, whenever needed is attained by directing the beam to a non-collinear optical parametric amplifier (NOPA). The intensity ratio of the probe over the pump beam is less than 1% and they are both linearly polarized at 45° relative to each other. Both beams are overlapped at small angle (3°) and focused in the center of a 30 cm-long static cell with a $f=30$ cm plano-convex focal lens. The gas used for the reported data is Ar and the pressure in the cell is kept low in order to minimize the contribution from nonlinear propagation effects. The depolarized probe beam after the cell passes through a linear crossed analyzer and the signal is measured using a photomultiplier and sampled by a boxcar integrator. This homodyne signal carries the information about the transient induced birefringence and can be written as

$$\mathcal{S} \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{probe}}(t - \tau) [\Delta n(t, I_{\text{pump}})]^2 dt, \quad (1)$$

where Δn is the difference in the refractive index along and perpendicular the laser polarization axis and I_{probe} (I_{pump}) is the intensity of the probe (pump) beam. From the above equation we see that the sign of the transient birefringence is not revealed in this case due to the quadratic dependence of the signal on Δn . In order to gain access to the sign of this transient birefringence we add a local oscillator (L.O.) using an adjustable wave plate. The sign of this permanent birefringence is controlled by rotating the wave plate perpendicular to the propagation direction and the amplitude by changing the applied mechanical stress [28, 29]. The detected signal in

this case is given by

$$\mathcal{S}_{\pm} \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{probe}}(t - \tau) [\Delta n(t, I_{\text{pump}}) \pm \text{L.O.}]^2 dt, \quad (2)$$

where $\pm$ denotes the sign of the L.O. Subtraction of the two experimental traces for positive and negative L.O. results to the pure heterodyned signal.

III. NUMERICAL MODEL

The equations system driving the propagation of the global electric field envelopes $\mathcal{E}_x$ ($\mathcal{E}_y$) polarized along x (y) reads in the reciprocal space [30]:

$$\partial_z \tilde{\mathcal{E}}_x = i(k_z - k_1 \omega) \tilde{\mathcal{E}}_x + \frac{1}{k_z} \left(\frac{i\omega^2}{c^2} \tilde{P}_{x,\text{NL}} - \frac{\omega}{2\epsilon_0 c^2} \tilde{J}_x \right) - \tilde{L}_{x,\text{losses}}, \quad (3)$$

$$\partial_z \tilde{\mathcal{E}}_y = i(k_z - k_1 \omega) \tilde{\mathcal{E}}_y + \frac{1}{k_z} \left(\frac{i\omega^2}{c^2} \tilde{P}_{y,\text{NL}} - \frac{\omega}{2\epsilon_0 c^2} \tilde{J}_y \right) - \tilde{L}_{y,\text{losses}}, \quad (4)$$

where $\tilde{P}_{\text{NL}}$ is the nonlinear polarization, $\tilde{J}$ is the plasma-induced current, $\tilde{L}$ is the nonlinear losses expressed in the reciprocal space, and

$$k(\omega) = n(\omega)\omega/c,$$

$$k_z = \sqrt{k^2(\omega) - (k_x^2 + k_y^2)},$$

$$P_{x,\text{NL}} = n_2 |\mathcal{E}_x|^2 \mathcal{E}_x + \frac{2}{3} n_2 |\mathcal{E}_y|^2 \mathcal{E}_x + \Delta n_{x,\text{HOK}} \mathcal{E}_x,$$

$$P_{y,\text{NL}} = n_2 |\mathcal{E}_y|^2 \mathcal{E}_y + \frac{2}{3} n_2 |\mathcal{E}_x|^2 \mathcal{E}_y + \Delta n_{y,\text{HOK}} \mathcal{E}_y,$$

$$\tilde{J}_{x,y} = \frac{e^2}{m_e} \frac{\nu_e + i\omega}{\nu_e^2 + \omega^2} \rho \tilde{\mathcal{E}}_{x,y},$$

$$\partial_t \rho = \sigma_N (|\mathcal{E}_x|^{2N} + |\mathcal{E}_y|^{2N}) (\rho_{\text{at}} - \rho),$$

$$L_{x,\text{losses}} = \frac{N\hbar\omega_0\sigma_N\rho_{\text{at}}}{2} |\mathcal{E}_x|^{2N-2} \mathcal{E}_x,$$

$$L_{y,\text{losses}} = \frac{N\hbar\omega_0\sigma_N\rho_{\text{at}}}{2} |\mathcal{E}_y|^{2N-2} \mathcal{E}_y,$$

$$\Delta n_{x,\text{HOK}} = \sum_{j=2}^5 n_{2j} \left(|\mathcal{E}_x|^{2j} + \frac{j+1}{2j+1} |\mathcal{E}_y|^{2j} \right), \quad (5)$$

$$\Delta n_{y,\text{HOK}} = \sum_{j=2}^5 n_{2j} \left(|\mathcal{E}_y|^{2j} + \frac{j+1}{2j+1} |\mathcal{E}_x|^{2j} \right), \quad (6)$$

where ω is the angular frequency, n is the frequency dependent refractive index, c is the light velocity, $k(\omega)$ is the frequency dependent wavenumber, $k_1 = \partial k / \partial \omega |_{\omega_0}$ corresponds to the inverse of the group velocity, k_x and k_y are the conjugate variables of x and y in the reciprocal space, m_e and e are the electron mass and charge respectively, n_2 is the nonlinear refractive index, ρ (ρ_{at})

is the electron (atomic) density, N is the ionization non-linearity, σ_N is the ionization cross-section, and ν_e is the effective collision frequency (see Table I). In Eqs. 5 and 6, n_{2j} are the high-order Kerr terms measured in [1, 3].

n_2	N	σ_N	ν_e
$10^{-7} \text{ cm}^2/\text{TW}/\text{bar}$		$10^{-3} \text{ TW}^{-N} \text{ cm}^{2N}/\text{s}/\text{bar}$	$\text{fs}^{-1}/\text{bar}$
1	7.5	1.26	190

TABLE I: Physical parameters used in the model: Kerr index n_2 [3], nonlinearity N and ionization cross-section σ_N [31, 32], and effective collision frequency ν_e of Ar at 800 nm.

For a pump and probe field time delayed by τ and linearly polarized as depicted in Fig. 1, the initial electric field writes:

$$\mathcal{E}_x(z=0) = G(y) [\mathcal{E}_{\text{pump}} F_{\text{pump}}(t) H_{\text{pump}}(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{E}_{\text{probe}} F_{\text{probe}}(t - \tau) H_{\text{probe}}(x)] \quad (7)$$

$$\mathcal{E}_y(z=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{E}_{\text{probe}} F_{\text{probe}}(t - \tau) G(y) H_{\text{probe}}(x) \quad (8)$$

with

$$G(y) = e^{-\frac{y^2}{\sigma_y^2}} e^{-ik_0(R_z - \sqrt{R_z^2 - y^2})},$$

$$H_{\text{pump}}(x) = e^{-\frac{(x+x_0)^2}{\sigma_x^2}} e^{-ik_0(R_z - \sqrt{R_z^2 - (x+x_0)^2})} e^{-ik_0 \sin \theta (x+x_0)},$$

$$H_{\text{probe}}(x) = e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma_x^2}} e^{-ik_0(R_z - \sqrt{R_z^2 - (x-x_0)^2})} e^{ik_0 \sin \theta (x-x_0)},$$

$$F_{\text{pump}}(t) = e^{-\frac{t^2}{\sigma_t^2}},$$

$$F_{\text{probe}}(t) = e^{-\frac{t^2}{\sigma_t^2}} e^{i\Delta\omega t},$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_0 \sqrt{1 + \frac{z_0^2}{z_r^2}},$$

$$R_z = z_0 \left(1 + \frac{z_r^2}{z_0^2} \right), z_r = \frac{\pi\sigma_0^2}{\lambda_0}, x_0 = -z_0 \tan(\theta),$$

$$\mathcal{E}_{\text{pump}} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{P_{\text{pump}}}{\sigma_x \sigma_y}}, P_{\text{pump}} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{E_{\text{pump}}}{\sigma_t}},$$

$$\mathcal{E}_{\text{probe}} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{P_{\text{probe}}}{\sigma_x \sigma_y}}, P_{\text{probe}} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{E_{\text{probe}}}{\sigma_t}},$$

where R_z is the curvature radius and z_r is the Rayleigh length. The pump beam waist σ_0 is 40 μm (34 μm) in the HOK (PG) model case, $\theta=3^\circ$, $\lambda_0=790 \text{ nm}$, $z_0=-5 \text{ mm}$, and $\sigma_t=85 \text{ fs}$. In the two last equations, E_{pump} (E_{probe}) is the pump (probe) energy and P_{pump} (P_{probe}) is the pump (probe) peak power. Note that the probe energy was kept constant in all the simulations to $E_{\text{probe}}=0.8 \mu\text{J}$ in order to match the experiment. The frequency detuning between the pump and probe pulse is $\Delta\omega$.

At the end of the propagation ($z=10 \text{ mm}$), the probe beam does not overlap the pump beam anymore allowing the filtering of the former. The pure heterodyne signal obtained at a pump-probe delay τ is then evaluated

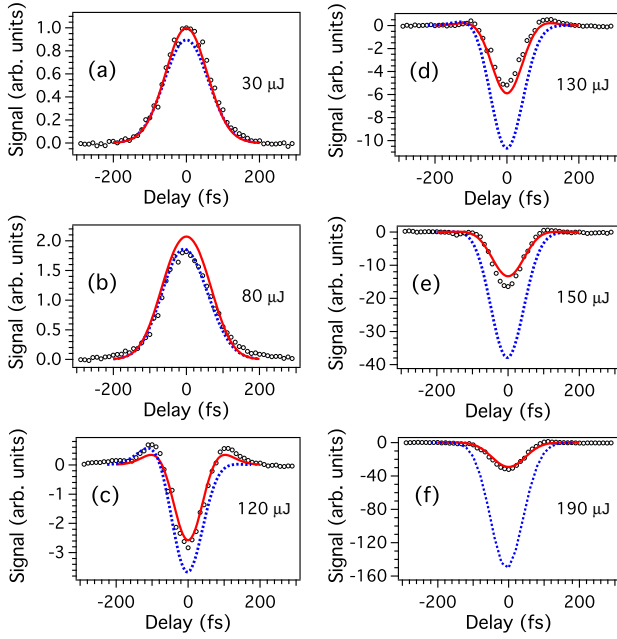


FIG. 2: (Color online) Pump energy dependence of the heterodyned birefringence signals (black circles) recorded in argon at a static pressure of (a-c) 400 and (d-f) 100 mbar versus the pump-probe delay. Data are compared to the 3D+1 numerical simulations based on PG (blue dotted curves) and HOK model (red solid curves). The Fourier-transformed limited (FTL) pulse duration is 100 fs and the wavelength of the pump and probe is 790 nm. The beam waist in the PG model is reduced by 17 % compared to the measured value (see text).

for each spatial point by using a Jones matrix formalism describing the whole experimental detection setup and integrated over the entire spatiotemporal probe profile.

Finally, one has to emphasize that, unlike the model developed in [2], the 3D+1 model intrinsically embeds the plasma grating effect without the need to add its contribution in the model. The HOK model without plasma grating is then obtained by setting the ionization cross-section σ_N to 0 while the PG model is obtained by setting the HOK indices to 0.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. One-color measurements

1. Fourier-transformed limited pulse

The one-color pump-probe measurements have been conducted with 790 nm pump and probe beams both delivered by a Ti:Sapphire amplifier without using the NOPA system presented in Fig. 1. The birefringence signal recorded in argon with a heterodyne detection is shown with black circles in Fig. 2 for different input

energies of the pump beam. All the experimental data are reported with the same scaling factor enabling thus a direct comparison between the different energies used. Each data point represents an averaging over 200 laser shots with a temporal sampling of 10 fs. In order to avoid significant nonlinear propagation effects, like intensity clamping, the gas pressure in the static cell was reduced to a low value reconcilable with an acceptable signal-to-noise ratio. As in the previous experiments [1, 5], the compression of the laser pulses at the interaction region was checked by maximizing the signal. The result obtained at 30 μJ is representative of the linear regime. It is featured by a linear variation of the signal near and below this energy and a temporal shape consistent with a birefringence Δn reproducing the pulse profile of the 100 fs-pump pulse. For laser energies close to and higher than 120 μJ the linear dependence of the signal on the pump energy is lifted and sign inversion is observed. The signal shown in Fig. 2(c) is typical of this inversion feature and has been already reported in atomic or molecular gas species close to 25 TW/cm^2 [1, 3, 5]. At higher energy values, the signal is dominated by a negative, rather symmetric, temporal profile reaching a minimum value close to the zero delay.

A comparison between the 3D+1 numerical simulations and the experimental data is also presented in Fig. 2. The results based on the HOK model alone, i.e. without accounting for the ionization process, are shown with red solid curves. As shown the data are fairly well reproduced by the HOK model using the Kerr indices measured in Refs. [1, 3]. Since the model does not account for ionization, the negative part of the signal results from the negative high-order Kerr terms n_4 and n_8 [see Eqs. 5 and 6] that are the dominant contributions to the nonlinear refractive index above 120 μJ . The influence of the ionization, and hence the contribution of the plasma grating to the birefringence measurements, has been assessed by calculating the theoretical signals without HOK. Because the ionization rate of Ar predicts a balance of the positive Kerr (n_2) by the PG effect beyond the energy employed in the experiment, the simulations have been performed with a beam waist decreased by 17 % with respect to the measured value so as to allow a comparison with the experimental data. It should be emphasized that this adjustment does not impact the energy dependence of the signal. The results are shown with blue dotted curves. All energies have been slightly adjusted by a same factor so that the simulation reasonably matches the signal recorded near the inversion in Fig. 2 (c). Comparison between experimental data and PG model clearly indicates that the latter fails to reproduce the nonlinear dependence of the observed effect above the inversion. Under the present experimental conditions, the ionization rate of Argon approximately scales like the seventh power of the intensity in the considered intensity region [31, 33]. The magnitude of the PG effect being proportional to the ionization rate requires that the resulting birefringence obeys the same intensity dependence [2, 27]. On the con-

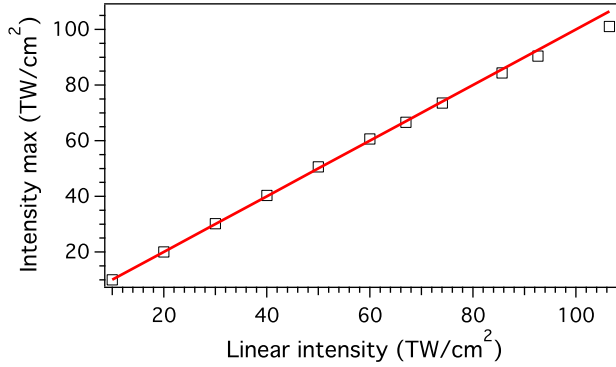


FIG. 3: (Color online) Peak intensity (black squares) calculated with the help of 3D+1 simulations including both HOK and PG effects as a function of the intensity expected in the linear propagation regime. The linear regime (red solid curve) is shown to help the eye.

trary, the birefringence signal above $120 \mu\text{J}$ changes like the fourth power of the applied energy, which is properly captured by the HOK model where n_8 acts as the dominant term at large intensity. Simulations including both HOK and PG effect have also been implemented using the experimental parameters of Fig. 2. No significant difference with the pure HOK model was observed. Finally, Fig. 3 shows that the intensity clamping resulting from nonlinear propagation effect is insignificant (less than 5%) for the present investigated energies and pressures. These results confirm that under the present conditions the PG acts as a marginal term in the present birefringence experiment.

2. Chirped pulse

The birefringence induced by the plasma grating results from the accumulation of electrons produced all along the pulse duration. Due to its delayed nature, the negative phase shift of the PG combined with the positive n_2 Kerr index produces an asymmetric signal around the intensity of inversion where both effect counteract each other [2, 27]. No significant asymmetric profile was observed neither in the previous experiment [1, 5] nor in the present one (see for instance Fig. 2 (c)). However, it was recently suggested that the absence of asymmetry could be the result of the PG effect when considering temporally chirped pulses [27]. Although all our experiments have so far been performed by testing the compression of the pulse, a set of data recorded with chirped pulses around the region of inversion are presented in Fig. 4. The linear chirp parameter $C = \pm 1400 \text{ fs}^2$ ($\pm 2800 \text{ fs}^2$) corresponds to a measured pulse duration of 127 fs (185 fs). In order to compensate for the intensity drop introduced by the pulse stretching compared with the FTL pulse, the energy of the chirp pulse has been increased

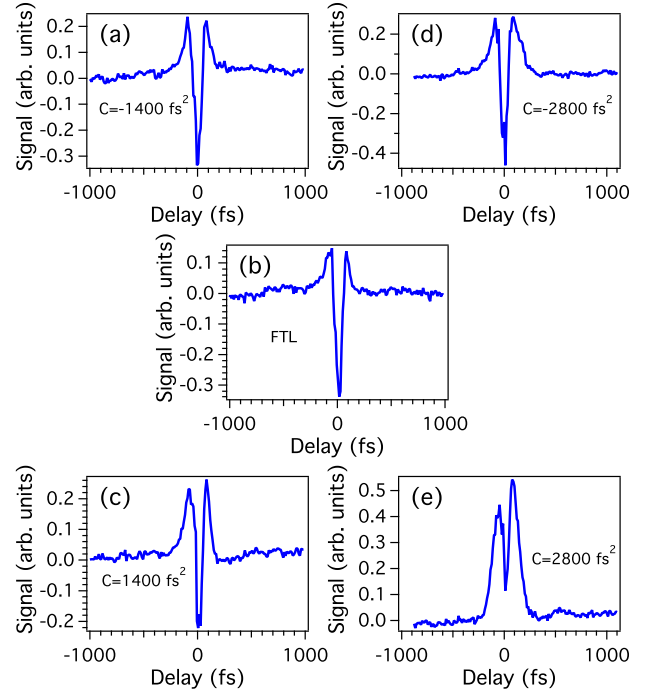


FIG. 4: (Color online) Comparison between heterodyned birefringence signals recorded with a (b) Fourier-transformed limited (FTL) and (a, c, d, e) chirped pump-pulse.

so as to recover the signal near the inversion region. The structural shape of the signals slightly differ with each other due to the high sensitivity of the effect with respect to the intensity. Nevertheless, one can see that the symmetry of the data is well conserved even for the largest chirp investigated. This together with the fact that the HOK model does not predict any symmetry reversal of the signal allows to exclude the chirp as a possible artifact in the measurements. Finally, it should be pointed that large chirps, as those responsible for symmetric PG signal [27], would have led, at constant energy level, to a dramatic drop of intensity and consequently to a significant decrease of the birefringence signal above the inversion threshold. This along with a temporal broadening of the signal would have been easily detected during the experiment.

B. Two-color measurements

Recently, a spectral analysis of the nonlinear polarization calculated with time-dependent Schrödinger equation [18] revealed that the saturation and inversion of the nonlinear refractive index mainly occurs within the bandwidth of the pump pulse in agreement with a recent observation [34]. This is consistent with single-color pump-probe experiment, which exhibits refractive index saturation and inversion [1, 5, 34], and two-color experiments

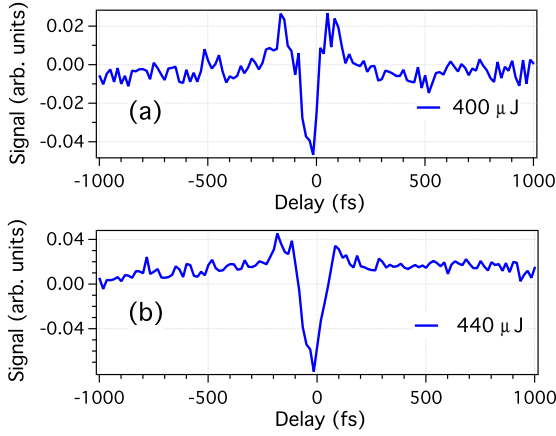


FIG. 5: (Color online) Two-color pump-probe heterodyne birefringent signals recorder in 100 mbar of argon with a pump input energy of (a) 400 and (b) 440 μJ .

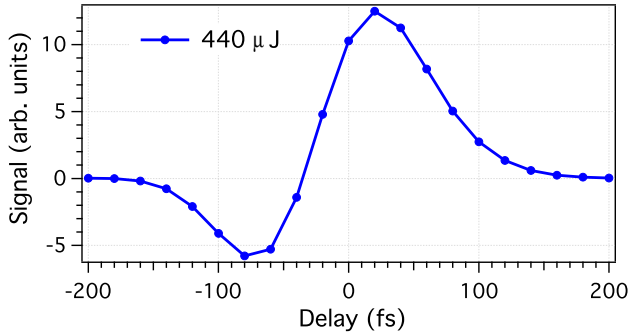


FIG. 6: (Color online) Two-color simulations of the plasma grating-induced phase shift for the input energy and pressure corresponding to Fig. 5(b).

using non overlapping spectra that do not [26, 34, 35]. However, the results presented in this section show that the inversion can also be produced with two-color non-overlapping spectra provided that much larger intensity is used compared to the one-color scheme.

The two-color studies have been performed with a 100 fs probe beam delivered by a non-collinear optical parametric amplifier (NOPA) inserted in the probe beam line, as shown in Fig. 1. The data of Fig. 5 have been recorded for a pump and probe wavelength set at 790 and 740 nm, respectively. The birefringence signals presented in these figure are similar to those of Figs. 2 (c-d) or 4(b), except that the energy had to be increased by a factor of ~ 3 in order to observe the inverted signal. So far this is the first observation of negative birefringence observed with non degenerate frequencies. Experiments performed with a larger detuning of the probe frequency, e.g. with 650 nm probe wavelength, did not reveal any inversion of the signal up to 800 μJ .

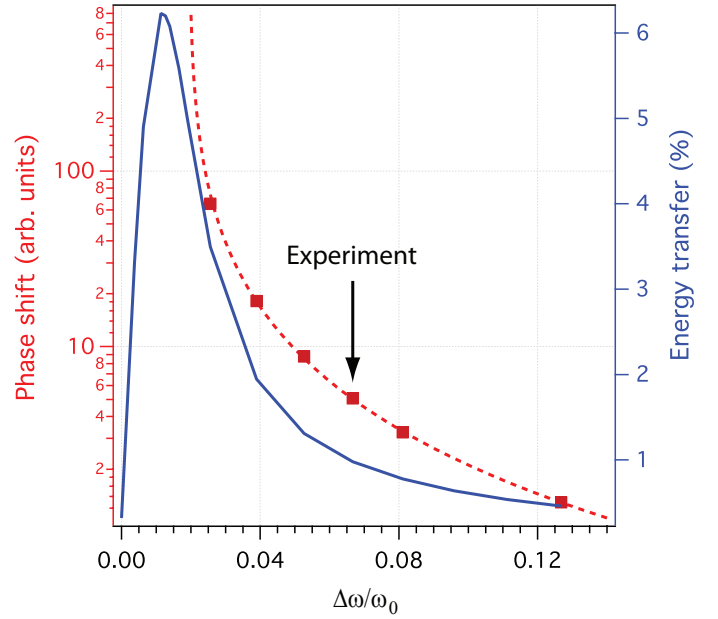


FIG. 7: (Color online) Plasma grating phase shift calculated numerically (left scale, red squares), its associated fit $\propto 1/(\alpha + \beta\Delta\omega^2)$ (red dashed curve) and energy transfer (right scale, blue solid curve) calculated as a function of the frequency difference $\Delta\omega$ between the pump and probe beam. The arrow indicates the frequency difference of the experiment.

To point out the influence of the plasma grating in the two-color experiment, a 3D+1 numerical simulation corresponding to the experimental conditions of Fig. 5 was performed without HOK terms. The result shown in Fig. 6 reveals that the PG effect also occurs for non degenerate frequencies, but it is much more reduced, therefore larger energies are required for its observation. This is an unexpected result considering that as relying on optical interference, the PG effect is unlikely to take place with two-color non-overlapping spectra [34]. In order to explain this apparent contradiction, let us recall that in two-color optical grating the difference between the two beam frequencies leads to a transverse shift of the optical fringes during the pulse. When the frequency detuning exceeds the pulse bandwidth, the spatial shift covers a distance larger than the fringe spacing of the optical grating during the pulse duration. Since ionization occurs within the whole pulse duration, the accumulated charges combined with the spatial shift of the optical grating should lead to the obliteration of the fringe contrast at the end of the pulse. However, rare gas ionization at 790 nm is a highly nonlinear process which mainly occurs around the maximum of the pulse, over a temporal window much shorter than its temporal width. During this short time interval, the contrast can be maintained even for frequency differences exceeding the pulse bandwidths. The frequency difference enabling a contrasted grating is therefore inversely proportional to the ioniza-

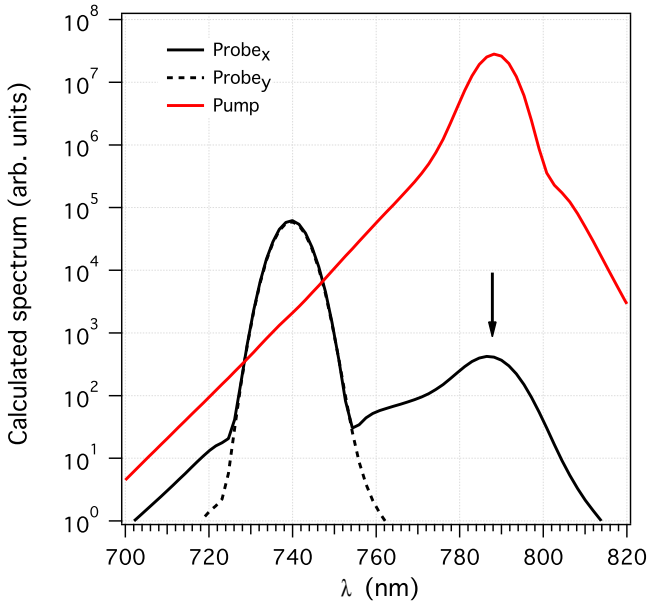


FIG. 8: (Color online) Polarization resolved pump and probe spectrum calculated after propagation through the Ar medium. The subscripts x and y refer to the polarization direction of the fields. Same conditions as in Fig. 6.

tion window. Figure 7 shows the birefringence resulting from the PG effect calculated for different pump-probe frequency differences $\Delta\omega$. The effect is well fitted by a $1/(\alpha + \beta\Delta\omega^2)$ law as shown in Fig. 7.

As in the one-color experiment, we can see that the birefringence signal of the two-color experiment does not match the calculated PG effect. In particular, a salient difference is observed between the temporal profiles. The pure PG effect in the non-degenerate frequencies case generates negative dispersion-like temporal shape centered on the zero delay, with a minimum (maximum) located at negative (positive) delay. When combined with the positive n_2 Kerr contribution, it results in a birefringence effect with a temporal profile such as in Fig. 6, which is totally inconsistent with the present observation.

A plasma grating can also be responsible for energy transfer between the pump and probe beam in two-color experiments [36], or in one-color chirp-pulse experiments [37]. It is known that the phase shift produced by the two-beam coupling is maximized for degenerate frequencies [4]. On the contrary, the energy transfer does not reach its optimal value for degenerate frequencies but for a particular frequency detuning that depends on the characteristic time needed for building up the grating through ionization. Because of the spatial and temporal modulation of the grating, energy flow occurs from the pump to the probe beam, and *vice versa* depending on the sign of $\Delta\omega$. Both result in an energy exchange around the pump and probe frequency. For $\omega_{\text{probe}} > \omega_{\text{pump}}$, the simulations of Fig. 8 show that the energy flow is di-

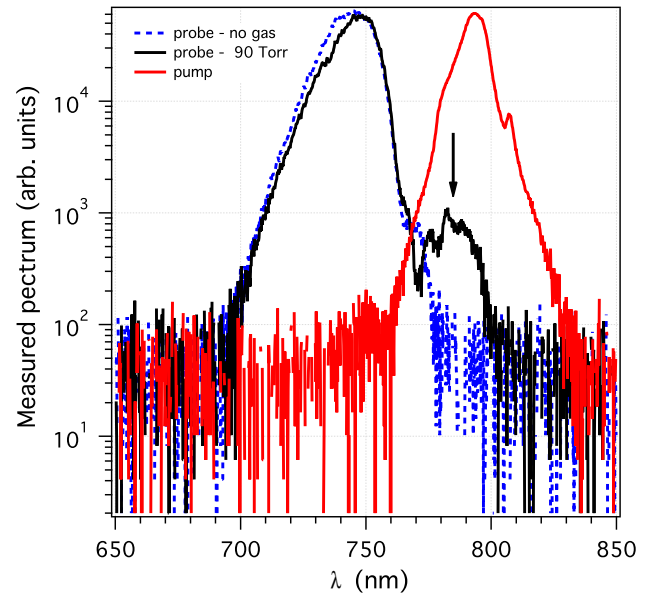


FIG. 9: (Color online) Normalized spectra measured at the medium exit. The pump energy is 440 μJ .

rected toward the probe beam, as evidenced by the energy bump centered around 790 nm and indicated by an arrow on the probe spectrum. This $\sim 1\%$ of energy transfer is confirmed by the observation. Figure 9 shows the probe beam spectrum recorded with and without gas. Because the probe- to pump-energy ratio is less than 10^{-3} , the relatively low energy loss experienced by the pump is not noticeable on the pump spectrum. It is emphasized that our pump-probe measurements are not affected by neither polarization dependent energy transfer nor dichroism experienced by the probe as long as the ratio between the two polarization components remains close to unity. More particularly, using the Jones matrix formalism, assuming that the probe electric field at the end of the interaction has the general form

$$\begin{aligned} E_x &= \sqrt{T}e^{i\Phi} \\ E_y &= 1, \end{aligned} \quad (9)$$

where Φ is the nonlinear phase difference between the two polarization axes and T is the intensity transmission along the x dimension (T can be either lower than unity in the case of losses or higher than unity in the case of gain), one can show that the full heterodyne signal measured with the present technique is given by

$$S_{\text{heterodyne}} \propto 2\sqrt{T} \sin \Psi_{\text{L.O.}} \sin \Phi, \quad (10)$$

where $\Psi_{\text{L.O.}}$ is the phase of the local oscillator.

V. CONCLUSION

Concluding, a systematic and thorough study on an active debate concerning the impact of the plasma grating (PG) effect on the nonlinear dynamics of optically induced birefringence in argon gas is reported. New experimental data are presented at two different configurations concerning the laser wavelength, i.e. the degenerate and the non-degenerate case. These experiments are compared to both HOK and PG models with the help of full 3D+1 numerical simulations.

In the degenerate configuration, the dependence of the induced birefringence on the power and the chirp of the laser pulse was examined. The power dependence measurements confirmed the sign inversion of the signal above a specific energy threshold and showed that for laser intensities well above the inversion it is proportional to the fourth power of the applied intensity, in full agreement with the HOK model. On the contrary, the PG effect is not adequate to account solely for the reported observations under the applied experimental conditions. In respect with the dependence on the chirp the symmetric peak profiles of the recorded signals for both chirped and FTL pulses further corroborate to this conclusion.

In the two non-degenerate beams configuration, it was shown, for the first time, that a saturation and a sign in-

version of the nonlinear refractive index also take place. This sign inversion occurs at about 3 times higher intensity than in the degenerate case suggesting that the high-order indices are frequency-dependent. Moreover, the predicted birefringence profile from the PG model is found inconsistent with the recorded one while the predicted energy transfer (1%) is in close resemblance with the experimental findings, making thus the impact of PG marginal also in this case. At this point it is emphasized that, besides its failure to reproduce our results, PG effect is still valid in the non-degenerate regime. The proposed interpretation for its occurrence is based on the fact that atomic ionization is a very fast process and takes place within a short time window around the peak intensity of the laser pulse. Thus, even in a non-degenerate beams scheme, it can be shown that despite the transverse shift of the optical fringes during the pulse duration, a contrasted grating remains inducing in turn a phase shift. Finally, albeit all the above experimental and theoretical data confirm the validity of using the HOK as an appropriate approach to of the atomic response at moderate laser intensities, we do not overlook the fact that further studies, in both theory and experiment, are needed so as to provide the full physical mechanism behind it.

-
- [1] V. Lorient, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel, *Opt. Express* **17**, 13429 (2009).
 - [2] J. K. Wahlstrand and H. M. Milchberg, *Opt. Lett.* **36**, 3822 (2011).
 - [3] V. Lorient, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel, *Opt. Express* **18**, 3011 (2010).
 - [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, Boston, 2008), 3rd ed.
 - [5] V. Lorient, P. Béjot, W. Ettoumi, Y. Petit, J. Kasparian, S. Henin, E. Hertz, B. Lavorel, O. Faucher, and J. P. Wolf, *Laser Phys.* **21**, 1319 (2011).
 - [6] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
 - [7] T. Seideman and E. Hamilton, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **52**, 289 (2006).
 - [8] V. Kumarappan, S. S. Viftrup, L. Holmegaard, C. Z. Bisgaard, and H. Stapelfeldt, *Phys. Scr.* **76**, C63 (2007).
 - [9] P. Béjot, B. E. Schmidt, J. Kasparian, J. P. Wolf, and F. Legaré, *Physical Review A* **81**, 063828 (2010).
 - [10] B. E. Schmidt, P. Béjot, M. Giguere, A. D. Shiner, C. Trallero-Herrero, E. Bisson, J. Kasparian, J.-P. Wolf, D. M. Villeneuve, J.-C. Kieffer, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121109 (2010).
 - [11] A. Couairon and A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* **441**, 47 (2007).
 - [12] L. Bergé, S. Skupin, R. Nuter, J. Kasparian, and J.-P. Wolf, *Rep. Prog. Phys.* **70**, 1633 (2007).
 - [13] S. Chin, S. Hosseini, W. Liu, Q. Luo, F. Theberge, N. Akozbek, A. Becker, V. Kandidov, O. Kosareva, and H. Schroeder, *Can. J. Phys.* **83**, 863 (2005).
 - [14] P. Béjot, J. Kasparian, S. Henin, V. Lorient, T. Vieillard, E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, and J. P. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 103903 (2010).
 - [15] P. Béjot, E. Hertz, J. Kasparian, B. Lavorel, J. P. Wolf, and O. Faucher, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 243902 (2011).
 - [16] P. Polynkin, M. Kolesik, E. M. Wright, and J. V. Moloney, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 153902 (2011).
 - [17] A. Teleki, E. M. Wright, and M. Kolesik, *Phys. Rev. A* **82**, 065801 (2010).
 - [18] P. Béjot, E. Cormier, E. Hertz, B. Lavorel, J. Kasparian, J. P. Wolf, and O. Faucher, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 043902 (2013).
 - [19] P. Kano, M. Brio, and J. Moloney, *Comm. Math. Sci.* **4**, 53 (2006).
 - [20] M. Nurhuda, A. Suda, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. A* **66**, 041802 (2002).
 - [21] M. Nurhuda, A. Suda, and K. Midorikawa, *New J. Phys.* **10**, 053006 (2008).
 - [22] E. Volkova, A. Popov, and O. Tikhonova, *JETP Lett.* **94**, 519 (2011).
 - [23] E. Lorin, S. Chelkowski, E. Zaoui, and A. Bandrauk, *Physica D* **241**, 1059 (2012).
 - [24] C. Kohler, R. Guichard, E. Lorin, S. Chelkowski, A. Bandrauk, L. Bergé, and S. Skupin, *Phys. Rev. A* **87**, 043811 (2013).
 - [25] C. Brée, A. Demircan, and G. Steinmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 183902 (2011).
 - [26] J. K. Wahlstrand, Y. H. Cheng, and H. M. Milchberg, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 113904 (2012).
 - [27] J. K. Wahlstrand, Y. H. Cheng, and H. M. Milchberg, *Phys. Rev. A* **85**, 043820 (2012).
 - [28] B. Lavorel, O. Faucher, M. Morgen, and R. Chaux, J.

- Raman Spectrosc. **31**, 77 (2000).
- [29] V. Lorient, P. Tzallas, E. P. Benis, E. Hertz, B. Lavorel, D. Charalambidis, and O. Faucher, J. Phys. B. **40**, 2503 (2007).
 - [30] M. Kolesik and J. Moloney, Phys. Rev. E **70**, 036604 (2004).
 - [31] J. Kasparian, R. Sauerbrey, and S. Chin, Appl. Phys. B **71**, 877 (2000).
 - [32] V. Lorient, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher, J. Phys. B **41**, 015604 (2008).
 - [33] F. Billard, P. Béjot, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher (submitted).
 - [34] J. H. Odnner, D. A. Romanov, E. T. McCole, J. K. Wahlstrand, H. M. Milchberg, and R. J. Levis, Phys. Rev. Lett. **109**, 065003 (2012).
 - [35] J. K. Wahlstrand, Y. H. Cheng, Y. H. Chen, and H. M. Milchberg, Phys. Rev. Lett. **107**, 103901 (2011).
 - [36] X. Yang, J. Wu, Y. Tong, L. Ding, Z. Xu, and H. Zeng, Appl. Phys. Lett. **97**, 071108 (2010).
 - [37] Y. Liu, M. Durand, S. Chen, A. Houard, B. Prade, B. Forestier, and A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. **105**, 055003 (2010).

Acknowledgments

This work was supported by the Conseil Régional de Bourgogne (PARI and FABER programs), the CNRS, and the Labex ACTION program (contract ANR-11-LABX-01-01). P.B. thanks the CRI-CCUB for CPU loan on its multiprocessor server.

8. CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse, différents travaux expérimentaux se rapportant au domaine de l'alignement moléculaire en régime non-adiabatique ont été présentés. Tout d'abord, une nouvelle technique de mesure de l'alignement moléculaire par imagerie $4f$ non-linéaire a été développée. Cette méthode offre l'avantage de donner accès directement au signe du déphasage non-linéaire selon un axe donné. Nous avons montré que cette technique permet également d'extraire la contribution du plasma dans les mesures réalisées. Une seconde technique de mesure de l'alignement moléculaire par génération et mesure de troisième harmonique a également été développée. Cette dernière technique permet un certain nombre d'applications parmi lesquelles l'accès à l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$, la possibilité de déterminer les valeurs des composants du tenseur de seconde hyperpolarisabilité, ou encore la possibilité de générer des harmoniques polarisés circulairement. Enfin, l'alignement moléculaire a été mis en oeuvre pour mesurer la thermalisation ultra-rapide d'échantillons moléculaires et ainsi de tester un modèle théorique de simulations de dynamique moléculaire classique.

Des mesures de variations d'indice fortement négatives intrapulses observées initialement par la technique de biréfringence ont été reproduites par une technique de défocalisation croisée et par imagerie $4f$ non-linéaire dans différents gaz atomiques et moléculaires. Ces observations confirment les mesures de travaux antérieurs [63].

Les études effectuées lors de cette thèse offrent différentes perspectives. La technique d'imagerie $4f$ non-linéaire offre la possibilité d'observer et de mesurer l'effet du plasma. Ceci pourrait permettre de calibrer des mesures du plasma par l'alignement moléculaire. La technique de génération de troisième harmonique (THG) en milieu moléculaire aligné par champ polarisé circulairement offre de nombreuses perspectives. Nous avons vu que cette technique permet un contrôle de l'état de polarisation de la THG. L'extension au domaine des hautes harmoniques pourrait s'avérer d'un grand intérêt compte tenu de la difficulté à produire des rayonnements de courtes longueurs d'onde polarisés circulairement. Nous avons vu que la méthode a permis l'obtention des composants du tenseur de seconde hyperpolarisabilité dont la mesure est reconnue pour être difficile. Bien que les travaux se soient limités à CO_2 , la technique est tout à fait transposable à d'autres molécules. L'accès à la mesure de l'observable $\langle \cos^4\theta \rangle$ est également très intéressante en terme d'informations supplémentaires fournies vis à vis de l'observable $\langle \cos^2\theta \rangle$. Enfin, il a été prédit [86] que le mécanisme de génération d'harmoniques devrait être significativement différent du mécanisme de recollision habituellement considéré.

La dernière étude présentée dans cette thèse traite de la thermalisation ultra-rapide d'échantillon gazeux. Nous avons vu qu'il est possible, par cette technique, d'utiliser l'alignement moléculaire comme outil de mesure ultra-rapide de température d'un échantillon gazeux. Des me-

sures supplémentaires de l'alignement moléculaire avant que la thermalisation de l'échantillon ne soit atteinte sont en cours. Elles permettent d'évaluer l'influence des relaxations rotationnelles-rotationnelles et rotationnelles-translationnelles sur l'alignement moléculaire, et d'en mesurer les durées caractéristiques de manière plus directe que ne le permettent les techniques traditionnelles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Hartmann and C. Boulet. Quantum and classical approaches for rotational relaxation and nonresonant laser alignment of linear molecules : A comparison for CO₂ gas in the nonadiabatic regime. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 136(18), MAY 14 2012.
- [2] A Assion, T Baumert, M Bergt, T Brixner, B Kiefer, V Seyfried, M Strehle, and G Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *SCIENCE*, 282(5390) :919–922, OCT 30 1998.
- [3] C Daniel, J Full, L Gonzalez, C Lupulescu, J Manz, A Merli, S Vajda, and L Woste. Deciphering the reaction dynamics underlying optimal control laser fields. *SCIENCE*, 299(5606) :536–539, JAN 24 2003.
- [4] CJ Bardeen, VV Yakovlev, KR Wilson, SD Carpenter, PM Weber, and WS Warren. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 280(1-2) :151–158, NOV 28 1997.
- [5] T Brixner, NH Damrauer, P Niklaus, and G Gerber. Photosensitive adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase. *NATURE*, 414(6859) :57–60, NOV 01 2001.
- [6] R Bartels, S Backus, E Zeek, L Misoguti, G Vdovin, IP Christov, MM Murnane, and HC Kapteyn. Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays. *NATURE*, 406(6792) :164–166, JUL 13 2000.
- [7] P Zdanska, V Averbukh, and N Moiseyev. High harmonic generation spectra of aligned benzene in circular polarized laser field. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 118(19) :8726–8738, MAY 15 2003.
- [8] Roi Baer, Daniel Neuhauser, Petra R. Ždánková, and Nimrod Moiseyev. Ionization and high-order harmonic generation in aligned benzene by a short intense circularly polarized laser pulse. *Phys. Rev. A*, 68 :043406, Oct 2003.
- [9] N. Hay, R. Velotta, M. Lein, R. de Nalda, E. Heesel, M. Castillejo, and J. P. Marangos. High-order harmonic generation in laser-aligned molecules. *Phys. Rev. A*, 65 :053805, Apr 2002.
- [10] J Itatani, J Levesque, D Zeidler, H Niikura, PB Corkum, and DM Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals with high-harmonic generation. *LASER PHYSICS*, 15(4) :525–528, APR 2005. 13th International Laser Physics Workshop, Trieste, ITALY, JUL 12-16, 2004.
- [11] F. Calegari, C. Vozzi, and S. Stagira. Optical propagation in molecular gases undergoing filamentation-assisted field-free alignment. *Phys. Rev. A*, 79 :023827, Feb 2009.
- [12] A. Couairon and A. Mysyrowicz. Femtosecond filamentation in transparent media. *PHY-*

- SICS REPORTS-REVIEW SECTION OF PHYSICS LETTERS*, 441(2-4) :47–189, MAR 2007.
- [13] Jonas L. Hansen, Henrik Stapelfeldt, Darko Dimitrovski, Mahmoud Abu-samha, Christian P. J. Martiny, and Lars Bojer Madsen. Time-resolved photoelectron angular distributions from strong-field ionization of rotating naphthalene molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :073001, Feb 2011.
- [14] J Itatani, J Levesque, D Zeidler, H Niikura, H Pepin, JC Kieffer, PB Corkum, and DM Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals. *NATURE*, 432(7019) :867–871, DEC 16 2004.
- [15] Vincent Lorient, Edouard Hertz, Arnaud Rouzee, Bernard Sinardet, Bruno Lavorel, and Olivier Faucher. Strong-field molecular ionization : determination of ionization probabilities calibrated with field-free alignment. *OPTICS LETTERS*, 31(19) :2897–2899, OCT 1 2006.
- [16] V. Lorient, E. Hertz, A. Rouzee, B. Lavorel, and O. Faucher. Molecular alignment as a calibration method for the determination of ionisation probability. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, 135 :229–230, OCT 2006. 9th Colloquium on Lasers and Quantum Optics (COLOQ 9), Dijon, FRANCE, SEP 07-09, 2005.
- [17] Th. Vieillard, F. Chaussard, F. Billard, D. Sugny, O. Faucher, S. Ivanov, J.-M. Hartmann, C. Boulet, and B. Lavorel. Field-free molecular alignment for probing collisional relaxation dynamics. *Phys. Rev. A*, 87 :023409, Feb 2013.
- [18] E Hertz, B Lavorel, O Faucher, and R Chaux. Femtosecond polarization spectroscopy in molecular gas mixtures : Macroscopic interference and concentration measurements. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 113(16) :6629–6633, OCT 22 2000.
- [19] H Tran, B Lavorel, O Faucher, R Saint-Loup, and P Joubert. Temperature measurement in gas mixtures by femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, 34(12) :994–998, DEC 2003. European Conference on Nonlinear Optical Spectroscopy (ECONOS), BESANCON, FRANCE, MAR 30-APR 01, 2003.
- [20] J. Houzet, J. Gateau, E. Hertz, F. Billard, B. Lavorel, J. M. Hartmann, C. Boulet, and O. Faucher. Probing ultrafast thermalization with field-free molecular alignment. *PHYSICAL REVIEW A*, 86(3), SEP 19 2012.
- [21] H Stapelfeldt and T Seideman. Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 75(2) :543–557, APR 2003.
- [22] J Ortigoso, M Rodriguez, M Gupta, and B Friedrich. Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 110(8) :3870–3875, FEB 22 1999.
- [23] M.D. Poulsen. *Alignment of molecules induced by long and short laser pulses*. PhD thesis, Department of Chemistry University of Aarhus, 2005.
- [24] V Renard. *Alignement de molécules linéaires par impulsions lasers de courtes durées*. PhD thesis, Ecole Doctorale Carnot, Université de Bourgogne, 2005.
- [25] A Rouzée. *Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde*. PhD thesis, Ecole Doctorale Carnot, université de Bourgogne, 2007.

-
- [26] V Lorient. *Alignement moléculaire par impulsions lasers ultra-brèves : mesures et applications*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2008.
- [27] F Rosca-Pruna. *Alignement of diatomic molecules induced by intense laser fields*. PhD thesis, Institute for diatomic and molecular physics (AMOLF), 2001.
- [28] R.N. Zare. *Angular Momentum : Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. 1988.
- [29] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. 1998.
- [30] J.M. Hollas. *High resolution spectro*. 1982.
- [31] JJ Larsen, H Sakai, CP Safvan, I Wendt-Larsen, and H Stapelfeldt. Aligning molecules with intense nonresonant laser fields. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 111(17) :7774–7781, NOV 1 1999.
- [32] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 68 :023406, Aug 2003.
- [33] Mikael D. Poulsen, Tine Ejdrup, Henrik Stapelfeldt, Edward Hamilton, and Tamar Seideman. Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse. *Phys. Rev. A*, 73 :033405, Mar 2006.
- [34] M Renard, E Hertz, S Guerin, HR Jauslin, B Lavorel, and O Faucher. Control of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses. *PHYSICAL REVIEW A*, 72(2), AUG 2005.
- [35] National institute of standards and technology.
- [36] G Maroulis. Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N-2. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 118(6) :2673–2687, FEB 8 2003.
- [37] G Maroulis. Electric (hyper)polarizability derivatives for the symmetric stretching of carbon dioxide. *CHEMICAL PHYSICS*, 291(1) :81–95, JUN 1 2003.
- [38] V. Lorient, P. Tzallas, E. P. Benis, E. Hertz, B. Lavorel, D. Charalambidis, and O. Faucher. Laser-induced field-free alignment of the OCS molecule. *JOURNAL OF PHYSICS B-ATOMIC MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS*, 40(12) :2503–2510, JUN 28 2007.
- [39] M Renard, E Hertz, B Lavorel, and O Faucher. Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses. *PHYSICAL REVIEW A*, 69(4), APR 2004.
- [40] I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Alignment-dependent strong field ionization of molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :233003, Jun 2003.
- [41] Esben Skovsen, Mette Machholm, Tine Ejdrup, Jan Thøgersen, and Henrik Stapelfeldt. Imaging and control of interfering wave packets in a dissociating molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :133004, Sep 2002.
- [42] Emmanuel Péronne, Mikael D. Poulsen, Henrik Stapelfeldt, Christer Z. Bisgaard, Edward Hamilton, and Tamar Seideman. Nonadiabatic laser-induced alignment of iodobenzene molecules. *Phys. Rev. A*, 70 :063410, Dec 2004.

-
- [43] D. Pinkham and R. R. Jones. Intense laser ionization of transiently aligned co. *Phys. Rev. A*, 72 :023418, Aug 2005.
- [44] Christer Z. Bisgaard, Mikael D. Poulsen, Emmanuel Péronne, Simon S. Viftrup, and Henrik Stapelfeldt. Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :173004, Apr 2004.
- [45] F Rosca-Pruna and MJJ Vrakking. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I-2. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 87(15), OCT 8 2001.
- [46] Vincent Renard, Olivier Faucher, and Bruno Lavorel. Measurement of laser-induced alignment of molecules by cross defocusing. *Opt. Lett.*, 30(1) :70–72, Jan 2005.
- [47] V. Renard, M. Renard, S. Guérin, Y. T. Pashayan, B. Lavorel, O. Faucher, and H. R. Jauslin. Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :153601, Apr 2003.
- [48] V. Lorient, R. Tehini, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Snapshot imaging of postpulse transient molecular alignment revivals. *Phys. Rev. A*, 78 :013412, Jul 2008.
- [49] J.R. Lalanne, A Ducasse, and S Kielich. *Intéraction Laser Molécule*. Polytechnica, 1994.
- [50] O Faucher, B Lavorel, E Hertz, and F Chaussard. *Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII pp79-108*. Springer, 2011.
- [51] V. Renard, M. Renard, A. Rouzée, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher. Nonintrusive monitoring and quantitative analysis of strong laser-field-induced impulsive alignment. *Phys. Rev. A*, 70 :033420, Sep 2004.
- [52] J. Houzet, F. Billard, E. Hertz, D. Chateau, F. Chaussard, B. Lavorel, and O. Faucher. Field-free molecular alignment detection by 4f coherent imaging. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, 108(4) :897–902, SEP 2012.
- [53] G. Boudebs and S. Cherukulappurath. Nonlinear optical measurements using a 4f coherent imaging system with phase objects. *Phys. Rev. A*, 69 :053813, May 2004.
- [54] Guang Shi, Yunbo Li, Junyi Yang, Yuxiao Wang, Yinglin Song, and C. H. Wang. Investigation of dynamics of Kerr liquids by time-resolved pump-probe system based on 4f nonlinear imaging technique with phase object. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, 26(3) :420–425, MAR 2009.
- [55] G Boudebs, M Chis, and XN Phu. Third-order susceptibility measurement by a new Mach-Zehnder interferometry technique. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, 18(5) :623–627, MAY 2001.
- [56] G. Boudebs and K. Fedus. Third order nonlinear optical characterization using focal shift measurements. *OPTICS COMMUNICATIONS*, 284(7) :2018–2021, APR 1 2011.
- [57] S Cherukulappurath, G Boudebs, and A Monteil. 4f coherent imager system and its application to nonlinear optical measurements. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, 21(2) :273–279, FEB 2004.
- [58] Yunbo Li, Guangfei Pan, Kun Yang, Xueru Zhang, Yuxiao Wang, Tai-Huei Wei, and Yinglin Song. Time-resolved pump-probe system based on a nonlinear imaging technique with phase object. *Opt. Express*, 16(9) :6251–6259, Apr 2008.

-
- [59] J. L. Godet, H. Derbal, S. Cherukulappurath, and G. Boudebs. Optimization and limits of optical nonlinear measurements using imaging technique. *EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D*, 39(2) :307–312, AUG 2006.
- [60] S Tzortzakis, B Prade, M Franco, and A Mysyrowicz. Time-evolution of the plasma channel at the trail of a self-guided IR femtosecond laser pulse in air. *OPTICS COMMUNICATIONS*, 181(1-3) :123–127, JUL 1 2000.
- [61] XM ZHAO, JC DIELS, CY WANG, and JM ELIZONDO. FEMTOSECOND ULTRAVIOLET-LASER PULSE INDUCED LIGHTNING DISCHARGES IN GASES. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, 31(3) :599–612, MAR 1995.
- [62] C. Cornaggia and Ph. Hering. Nonsequential double ionization of small molecules induced by a femtosecond laser field. *Phys. Rev. A*, 62 :023403, Jul 2000.
- [63] V. Loriot, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel. Measurement of high order Kerr refractive index of major air components. *OPTICS EXPRESS*, 17(16) :13429–13434, AUG 3 2009.
- [64] V. Loriot, E. Hertz, O. Faucher, and B. Lavorel. Measurement of high order Kerr refractive index of major air components (vol 17, pg 13429, 2009). *OPTICS EXPRESS*, 18(3) :3011–3012, FEB 1 2010.
- [65] P. Bejot, J. Kasparian, S. Henin, V. Loriot, T. Vieillard, E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, and J. P. Wolf. Higher-Order Kerr Terms Allow Ionization-Free Filamentation in Gases. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 104(10), MAR 12 2010.
- [66] J. K. Wahlstrand and H. M. Milchberg. Effect of a plasma grating on pump-probe experiments near the ionization threshold in gases. *OPTICS LETTERS*, 36(19) :3822–3824, OCT 1 2011.
- [67] Carsten Brée, Ayhan Demircan, and Günter Steinmeyer. Saturation of the all-optical kerr effect. *Phys. Rev. Lett.*, 106(18) :183902, May 2011.
- [68] Nicholas Wagner, Xibin Zhou, Robynne Lock, Wen Li, Andrea Wüest, Margaret Murnane, and Henry Kapteyn. Extracting the phase of high-order harmonic emission from a molecule using transient alignment in mixed samples. *Phys. Rev. A*, 76 :061403, Dec 2007.
- [69] Jérôme Levesque, Yann Mairesse, Nirit Dudovich, Henri Pépin, Jean-Claude Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :243001, Dec 2007.
- [70] Klaus Hartinger and Randy A. Bartels. Modulation of third-harmonic generation conversion in the presence of a rotational wave packet. *OPTICS LETTERS*, 33(11) :1162–1164, JUN 1 2008.
- [71] CVI Melles Griot. *All things photonic [The CVI Melles Griot Technical Guide], Volume 2, Issue 1.*
- [72] SJA van Gisbergen, JG Snijders, and EJ Baerends. Accurate density functional calculations on frequency-dependent hyperpolarizabilities of small molecules. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 109(24) :10657–10668, DEC 22 1998.
- [73] A Haskopoulos and G Maroulis. Dipole and quadrupole (hyper)polarizability for the asymmetric stretching of carbon dioxide : Improved agreement between theory and experiment. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 417(1-3) :235–240, JAN 9 2006.

-
- [74] J Olsen T Helgaker, P Jorgensen. *Molecular Electronic Structure Theory*. 2000.
- [75] Klaus Hartinger and Randy A. Bartels. Enhancement of third harmonic generation by a laser-induced plasma. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 93(15), OCT 13 2008.
- [76] S. Suntsov, D. Abdollahpour, D. G. Papazoglou, and S. Tzortzakis. Efficient third-harmonic generation through tailored ir femtosecond laser pulsefilamentation in air. *Opt. Express*, 17(5) :3190–3195, Mar 2009.
- [77] F. Billard, P. B  jot, E. Hertz, B. Lavorel, and O. Faucher. Revisiting interferences for measuring and optimizing optical nonlinearities. *Phys. Rev. A*, 88 :013854, Jul 2013.
- [78] S. Suntsov, D. Abdollahpour, D. G. Papazoglou, and S. Tzortzakis. Filamentation-induced third-harmonic generation in air via plasma-enhanced third-order susceptibility. *PHYSICAL REVIEW A*, 81(3), MAR 2010.
- [79] Yi Liu, Magali Durand, Aurelien Houard, Benjamin Forestier, Arnaud Coua  ron, and Andre Mysyrowicz. Efficient generation of third harmonic radiation in air filaments : A revisit. *OPTICS COMMUNICATIONS*, 284(19) :4706–4713, SEP 1 2011.
- [80] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics-Third Edition*. 2007.
- [81] S. Ramakrishna and Tamar Seideman. Rotational wave-packet imaging of molecules. *Phys. Rev. A*, 87 :023411, Feb 2013.
- [82] Dejan B. Milosevic, Wilhelm Becker, and Richard Kopold. Generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color coplanar field mixing. *Phys. Rev. A*, 61 :063403, May 2000.
- [83] J.D. Lambert. *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*. Oxford University Press, USA (January 5, 1978), 1978.
- [84] A. Tramer, C. Jungen, and F. Lahmani. *Energy Dissipation In Molecular Systems*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K (29 mars 2005), 2005.
- [85] G Lei and B DiBartolo. Measurement of rotational and vibrational relaxation in gases by photoacoustic resonance : Application to SF6. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 79(6) :2890–2895, MAR 15 1996.
- [86] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994–1997, Sep 1993.

9. RÉSUMÉ

La thématique de cette thèse est l'alignement moléculaire. Celui-ci est un sujet très important qui ouvre la voie sur un contrôle beaucoup plus fin de nombreux phénomènes. Ainsi, nous avons développé une nouvelle technique de mesure de l'alignement moléculaire suivant un axe et permettant d'en conserver le signe. Celle-ci est, à l'instar des techniques de mesure de l'alignement moléculaire développées dans l'équipe, basée sur la mesure de variation d'indice de réfraction induite par l'alignement moléculaire. La technique développée ensuite permet également la mesure de l'alignement moléculaire, tout en étant aussi une application de celui-ci puisqu'il permet ici la génération de troisième harmonique. L'alignement moléculaire est également mis en oeuvre dans la dernière étude puisque nous montrons qu'il apporte la résolution nécessaire à l'étude de la thermalisation d'un échantillon moléculaire excité.

mots clés : alignement moléculaire, imagerie 4f, indice de réfraction, CO_2 , génération d'harmoniques, état de polarisation, relaxations rotationnelles/ translationnelles, équilibre de Boltzmann

The thematic of this thesis is molecular alignment. The latter is a very important topic that opens the way toward a much more thin control of many phenomenons. So, we have developed a new measurement technique of the molecular alignment along one axis that permits to preserve the sign of alignment. This one is, like other measurement techniques developed by the team, based on the measurement of the refractive index variation induced by the molecular alignment. The technique developed then also permits the molecular alignment measurement, being also an application of it because it allows the third harmonic generation. In the last study, molecular alignment is implemented to show that it brings the necessary resolution for the study of an excited molecular sample thermalization.

keywords : molecular alignment, 4f imaging, refractive index, CO_2 , harmonic generation, polarization state, rotational/ translational relaxations, Boltzmann equilibrium