

ICB

Institut Carnot de Bourgogne

UMR 5209 CNRS – Université de Bourgogne

<http://icb.u-bourgogne.fr>



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Physique - Chimie

Contrôle vibrationnel par alignement laser

Simon Julien, Master 2 PLM

Maître de stage : Olivier Faucher & Bruno Lavorel

Collaborateur : Ronald Tehini

Présenté le : 16 juin 2008



Institut Carnot de Bourgogne

Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, B.P. 47870, 21078 Dijon

Quelques remerciements. . .

... à Bruno Lavoire et Olivier Faucher pour m'avoir proposé un stage innovant ainsi qu'aux réponses qu'ils ont toujours su apporter à mes questions.

Je tiens à remercier tout particulièrement Ronald Tehini pour avoir conçu les simulations théoriques, ainsi que pour sa disponibilité et sa gentillesse qu'il m'a communiquée tout au long de ce projet.

Je remercie également les doctorants Benoit Barviau, Vincent Lorient et Jérôme Goujon pour la bonne humeur quotidienne dont ils ont fait preuve au cours de ce semestre.

Enfin quelques mots envers mes camarades qui, depuis 5 années déjà, ont dû me supporter : Kamal Hammani, Marc Lapere, Constantin Ledier, Manuela Cirtog et Benjamin Patin, qui vont poursuivre l'aventure de la recherche : je leur souhaite bonne chance pour leurs prochaines découvertes !

Sommaire.

Introduction

Chapitre 1 Généralités

1.1	Quantification de l'alignement moléculaire.....	5
1.2	Régimes d'interaction.....	5
1.3	Mesure expérimentale de l'alignement moléculaire.....	6
1.4	Intérêt de l'alignement moléculaire.....	7

Chapitre 2 Théorie

2.1	La molécule de CO ₂	8
	Annexe 1, spectre rovibrationnel de CO ₂	8'
2.2	Contrôle vibrationnel.....	8
2.3	Alignement moléculaire en régime adiabatique.....	9
2.4	Effet Stark.....	13
2.5	Transitions vibrationnel.....	15

Chapitre 3 Montage expérimental

3.1	Caractéristiques des différents constituants.....	16
	Annexe 2, caractéristique courant-température.....	16'
3.2	Obtention des spectres d'absorption.....	17
	A) Effet Stark	
	B) Alignement moléculaire	
3.3	Résultats préliminaires.....	21

Conclusion et perspectives

Bibliographie

Introduction

Les lasers sont utilisés depuis 40 ans dans une multitude de domaines variés (refroidissement laser, découpe de matériau, détonateur d'explosifs, télémétrie...) et subissent de constant développement dans leur évolution (nouveau matériau hôte, apparition des lasers femtosecondes à impulsions ultrabrèves..).

Une des applications en constant développement depuis les années 90 concerne le contrôle de la dynamique rotationnelle des systèmes moléculaires avec en particulier, la possibilité d'aligner des molécules suivant un axe avec un laser intense.

Lorsqu'une molécule linéaire est soumise à une impulsion laser intense, elle s'aligne suivant la direction de polarisation de ce champ laser. Le fait de pouvoir contrôler la polarisation du faisceau laser permet donc de choisir une orientation de l'axe moléculaire. L'alignement moléculaire trouve donc de nombreuses applications en photo-chimie (effet stérique), en physique (interaction laser-matière), en spectroscopie, en information quantique....

Le stage se propose d'étudier une nouvelle application possible de l'alignement moléculaire, le contrôle de l'excitation des modes de vibrations de CO_2 par mesure d'absorption à 1 photon.

En fonction du nombre d'atome qui la compose et de sa symétrie, une molécule aura des modes de vibrations qui pourront s'exciter à l'aide d'un rayonnement incident.

Cette excitation se traduisant par une absorption de l'énergie incidente, on étudiera la dépendance de cette absorption par rapport à la direction de la polarisation d'un faisceau incident et de l'axe moléculaire, la direction de l'axe moléculaire étant contrôlée par la direction de polarisation d'une impulsion laser intense.

De manière à démontrer l'effet de l'alignement moléculaire sur l'excitation vibrationnelle, nous avons réalisé une expérience basée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement infrarouge après son interaction dans une cuve de gaz.

Afin de présenter au mieux le sujet, ce rapport se divise en trois parties. La première présentera succinctement les généralités concernant l'alignement moléculaire, la seconde partie traitera de la partie théorique et enfin la dernière présentera le dispositif expérimental qui nous permettra de contrôler l'excitation des modes de vibrations par alignement de la molécule de CO_2 .

Ce chapitre a pour but de présenter les aspects généraux de l'alignement moléculaire, ainsi qu'un aperçu des diverses techniques utilisées pour finir sur les domaines de recherches inhérents à l'alignement moléculaire.

1.1 Quantification de l'alignement moléculaire

Les molécules, contrairement aux atomes, possèdent des degrés de liberté rotationnels. Lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique intense (une impulsion laser), elles subissent un couple sur l'un de leur axe moléculaire qui tend à les aligner suivant la direction de polarisation de ce champ.

La quantité $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$, valeur moyenne de $\cos^2 \theta$, permet de quantifier l'alignement en définissant la localisation angulaire des molécules à chaque instant t , θ étant l'angle entre l'axe de polarisation (linéaire) du laser et l'axe moléculaire (Fig 1.1).

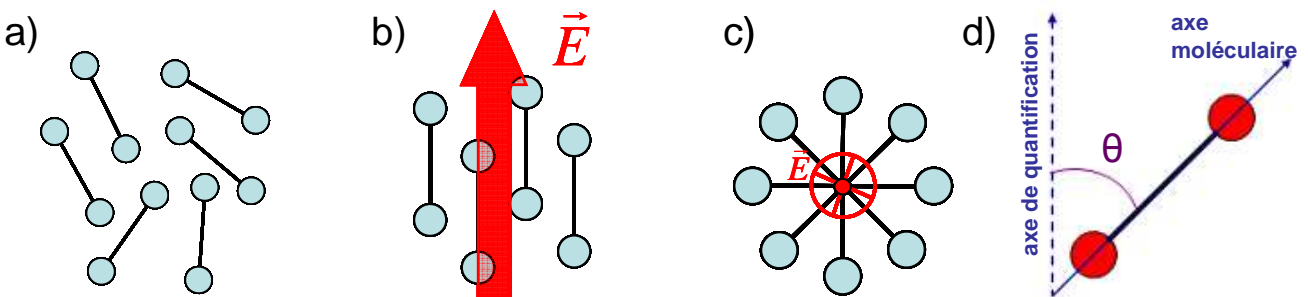


Fig 1.1 Différentes configurations d'alignement : a) milieu isotrope b) molécules alignées c) délocalisation planaire. d) Angle θ .

Lorsque les molécules n'ont pas d'orientation particulière, le milieu est dit isotrope et $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$. Si toutes les molécules sont alignées suivant la polarisation du laser alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ avec $\theta=0, \pi$. Enfin lorsque $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$, $\theta=\pi/2$, les molécules sont dans un plan perpendiculaire à la direction de polarisation du laser, on parle alors de « délocalisation planaire ».

1.2 Régimes d'interaction

Suivant le temps d'exposition de la molécule dans un champ laser, les propriétés de l'alignement obtenu seront différentes : on peut distinguer deux régimes d'interaction, le régime adiabatique et le régime dynamique.

- Si la période de rotation de la molécule est très courte devant la durée de l'impulsion laser τ_p , ($\tau_p \gg \pi\hbar/B$ avec B la constante de rotation de la molécule), alors l'interaction entre le champ laser et la molécule peut être considéré comme « adiabatique ». Le maximum d'alignement est obtenu au maximum du champ puis le système retourne dans son état initial (isotrope) à la fin de l'impulsion [1].
- Lorsque la durée du champ est beaucoup plus courte (de l'ordre de la dizaine de femtosecondes) que la période rotationnelle de la molécule ($\tau_p \ll \pi\hbar/B$), le régime est qualifié de « soudain ». Du fait de la nature quantifiée des niveaux d'énergie rotationnels, le paquet d'ondes créé durant l'interaction se rephase périodiquement après l'impulsion ce qui engendre un réalignement moléculaire périodique tant que la cohérence du système est conservée (cohérence lentement détruite par les collisions intermoléculaires). La figure illustre ci dessous

un signal d'alignement obtenu dans CO₂ par technique de mesure de polarisation à Dijon. On peut considérer que le signal (en ordonnée) est proportionnel à $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$: la ligne de base représente un système isotrope, les transitoires un alignement périodique qui se crée après l'impulsion centrée en T=0 et qui diminuent avec le temps [2].

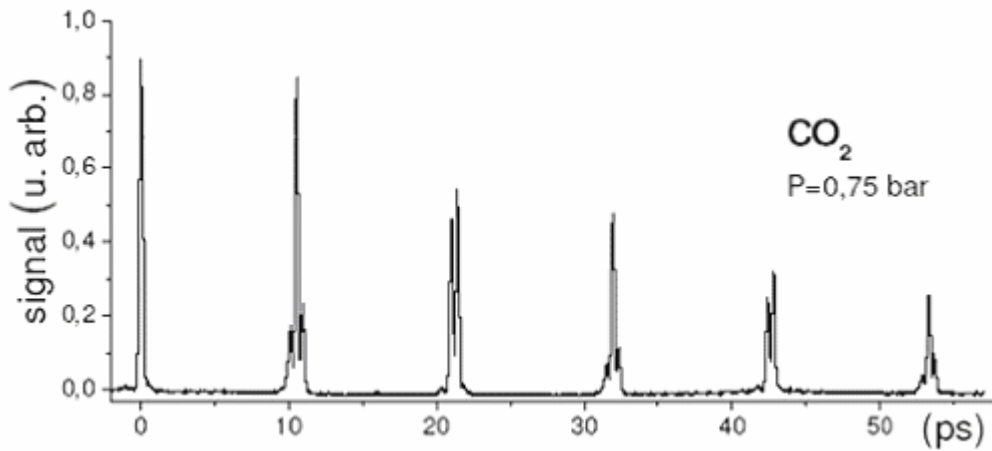


Fig 1.2 Signal d'alignement de CO₂ avec I=10 TW/cm².

1.3 Mesure expérimentale de l'alignement moléculaire

Il existe plusieurs méthodes physiques de détermination du degré d'alignement. D'une manière générale, les techniques de détection reposent toutes sur le principe dit « pompe- sonde » : une première impulsion pompe, focalisée dans le milieu est responsable de l'alignement, puis une deuxième impulsion « sonde » sert à mesurer ce degré d'alignement.

On peut décrire rapidement les deux techniques de mesures qui restent les plus utilisées :

- La première technique utilisée repose sur le principe de l'ionisation-dissociation [3] : on utilise une impulsion sonde de forte intensité pour ioniser et dissocier les molécules alignées par une première impulsion pompe : comme lors de la dissociation les différents fragments sont éjectés suivant l'axe de la liaison, on peut directement, grâce à un spectromètre à imagerie, obtenir la distribution angulaire des ions recueillis sur un détecteur d'ions et ainsi remonter à l'alignement qui a eu lieu avant ionisation.

L'inconvénient de cette technique est que le milieu est détruit par l'impulsion sonde. De plus, cette technique nécessite une faible densité de gaz pour ne pas endommager le détecteur d'ion ce qui conduit à une quantité de molécules alignée assez faible. Pour remédier à ces défauts, d'autres techniques ont été développés dites « non intrusives » car elles ne perturbent pas le milieu :

- Les techniques « tout optique » s'appuient sur la dépendance de l'indice de réfraction vis-à-vis de l'alignement : dans la technique de polarisation, une première impulsion pompe aligne les molécules, le milieu devient alors anisotrope, puis une seconde impulsion sonde traverse le milieu et subit une modification de sa polarisation : l'analyse de ce changement de polarisation permet de remonter à la valeur d'alignement, la biréfringence induite étant proportionnelle à $\langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle$. Cette dernière technique permet donc de sonder un système de manière non perturbative, dû à la faible intensité du faisceau sonde.

Il existe d'autres techniques que l'on peut citer comme la défocalisation croisée qui repose sur la mesure du gradient d'indice créé par l'impulsion pompe, ou le mélange dégénéré à 4 ondes [4]. Mais ces deux dernières techniques restent confinées à des applications particulières et présentent chacune leurs avantages et inconvénients.

Durant ce stage, on ne cherchera pas à mesurer directement une valeur d'alignement. Néanmoins on pourra remonter à son degré en connaissant les caractéristiques de l'expérience (puissance du champ laser utilisé, durée d'impulsion, température du gaz...) : un calcul théorique (développé au chapitre 2) permettra alors de remonter à sa valeur au cours du temps.

1.4 Intérêt de l'alignement moléculaire

L'alignement moléculaire à une multitude d'application que l'on peut citer de manière non exhaustive (pour des compléments, on pourra se référer à la bibliographie) :

- Dans les réactions chimiques, il a été montré que l'on peut augmenter le rendement d'une réaction ou bien rendre favorable une voie réactionnelle à l'instar d'une autre en contrôlant l'orientation des réactants [5].
- Le taux d'ionisation des molécules est directement dépendant de l'angle entre la direction de polarisation du champ excitateur et de l'axe de la molécule ; en contrôlant l'alignement des molécules, on peut ainsi contrôler leur taux d'ionisation [6].
- Dans le cas des signaux obtenus en régime soudain, la forme, la période et l'intensité des transitoires permettent de remonter aux caractéristiques d'un milieu gazeux : nature du/des gaz, pression, température, concentration...[7]
- On peut citer l'intérêt de l'alignement moléculaire dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé [8], la compression d'impulsion [9], la séparation d'isotopes [10], ou bien la conception de portes élémentaires pour les ordinateurs quantiques [11]...
- Enfin, la quantité d'absorption de lumière polarisée par une molécule dépend de l'angle entre la direction de polarisation du laser et l'axe moléculaire. Le fait de pouvoir contrôler l'orientation de molécules permet alors de favoriser l'excitation d'un mode de vibration particulier par rapport à un autre, ce que l'on mettra en évidence au cours de ce rapport.

Dans ce chapitre, nous présenterons les concepts clés qui interviendront dans le contrôle des modes d'excitations de la molécule de CO₂ par alignement moléculaire. On décrira brièvement la molécule de CO₂, l'aspect théorique permettant de remonter à une valeur d'alignement ainsi qu'à l'effet Stark engendré lorsqu'un faisceau laser non résonnant interagit avec le gaz.

2.1 La molécule de CO₂

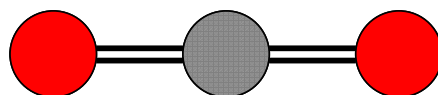


Fig 2.1 CO₂

La molécule de dioxyde de carbone est une molécule linéaire et symétrique, dans son état de base électronique et vibrationnel (Fig 2.1). Elle possède $3N-5 = 4$ degrés de liberté vibrationnels. Un mode de vibration est dégénéré et on a ainsi trois modes normaux de vibration. Le mode doublement dégénéré est appelé ν_2 (Fig 2.2).

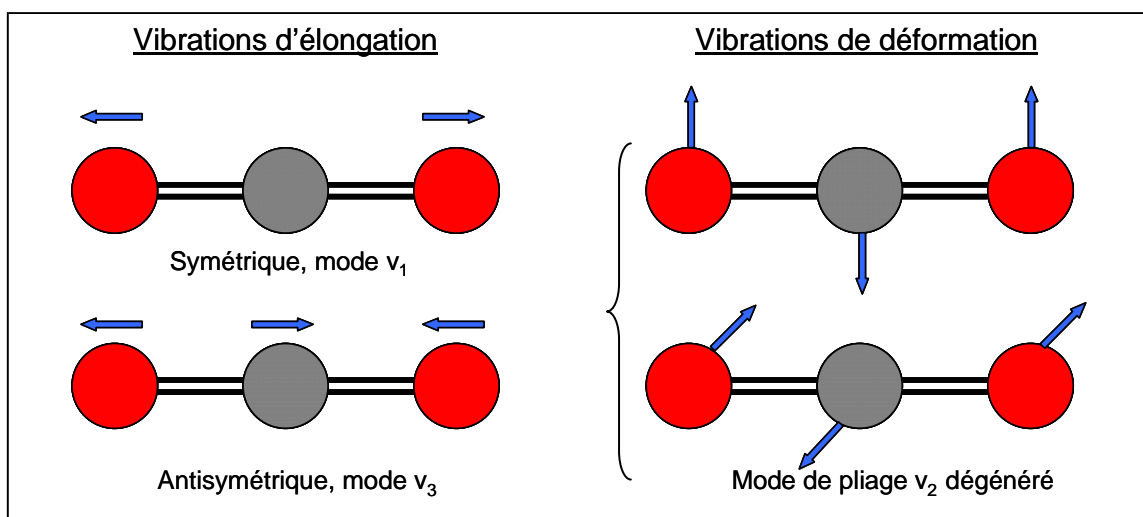


Fig 2.2 Modes d'excitation de CO₂

Dans le cadre de l'expérience, on utilisera deux lasers qui seront en interaction avec du dioxyde de carbone : le laser « sonde » infrarouge est résonnant avec la bande ν_3 (région autour de 2335 cm^{-1}) et le laser « pompe » à 532 nm est non résonnant. A titre illustratif, on représente en Annexe 1 le spectre rovibrationnel de CO₂ de la bande ν_3 .

2.2 Contrôle vibrationnel

Le stage a pour but de démontrer qu'il est possible de favoriser l'excitation d'un mode particulier en contrôlant l'alignement moléculaire. On peut décrire rapidement le protocole expérimental (Fig 2.3) : Un laser Nd:Yag non résonnant d'impulsion longue (7 ns) traverse une cuve remplie de CO₂. Via une lame demi-onde, on peut choisir la polarisation du faisceau, donc contrôler l'orientation des molécules qui s'alignent suivant sa polarisation. Un faisceau laser infrarouge en résonance avec la bande ν_3 traverse aussi la cuve, et peut être polarisé parallèlement

au faisceau Nd:Yag ou non. Un détecteur en sortie de cuve détecte les variations de transmission du faisceau sonde infrarouge, transmission qui varie suivant l'excitation de modes particuliers.

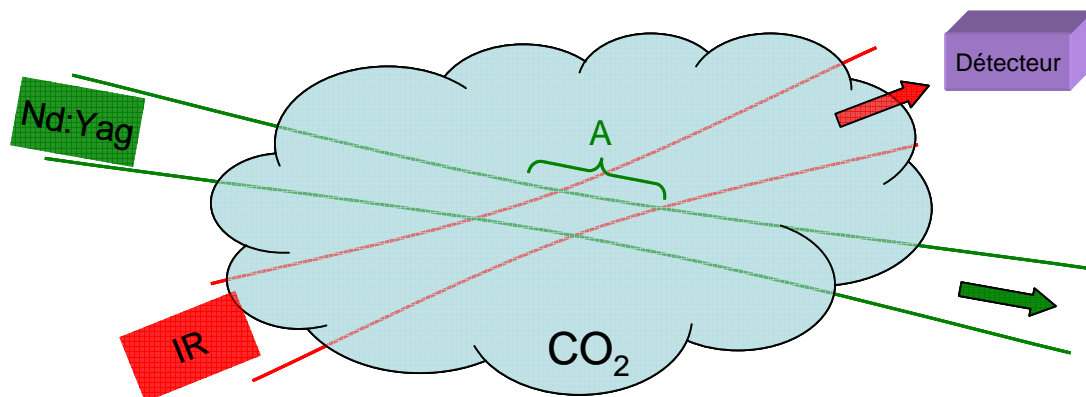


Fig 2.3 Principe de l'expérience. L'alignement induit par le faisceau Nd:Yag intervient en son point de focalisation, en A. La mesure en transmission se fait sur tout le trajet du faisceau infrarouge à travers la cuve.

Suivant la direction de polarisation du faisceau infrarouge et la direction de l'axe moléculaire qui est contrôlée par la polarisation du faisceau Nd:Yag, on pourra favoriser l'excitation de modes particuliers :

Lorsque la polarisation du champ sonde incident est suivant l'axe moléculaire, l'excitation du mode d'élongation ν_3 est maximale, ainsi que pour l'absorption détecté.

Une polarisation perpendiculaire à l'axe moléculaire n'excite quant à lui que le mode de pliage ν_2 (bande autour de 670 cm^{-1}). Comme le laser sonde (spectralement très fin autour de 2350 cm^{-1}) est non résonnant avec ν_2 , ce mode ne sera jamais excité et ce quelque soit la polarisation du faisceau infrarouge par rapport à l'axe moléculaire.

Finalement, seul le mode ν_3 sera ou non excité, suivant la polarisation des 2 lasers : en faisant deux expériences en polarisation croisées et parallèles, on espère donc obtenir une différence dans les deux profils d'absorption qui révéleront par leur intensité, l'excitation ou non du mode de vibration. Grâce à l'alignement moléculaire, on pourra donc contrôler l'excitation d'un mode de vibration juste en intervenant sur la polarisation du faisceau pompe.

L'interaction du gaz par le laser pompe au point de focalisation ne se traduit pas uniquement par un alignement subit par les molécules. Un autre effet est à prendre en compte, l'effet Stark. Bien que le faisceau Nd:Yag soit non résonnant avec les niveaux d'énergie, ceux-ci vont subir un déplacement de leur énergie lors de l'impulsion laser (les nouvelles énergies sont alors appelé quasi-énergie) : les fréquences de transitions des différentes raies vont subir un décalage de leur fréquence de résonance. On peut ajouter que cet effet dépend de l'intensité de l'impulsion et varie en fonction des niveaux rotationnels J,M.

2.3 Alignement moléculaire en régime adiabatique

Dans le cas d'une molécule linéaire isolée et dans son état vibronique de base (on considère qu'à 300 K que seul l'état de base est peuplé), le hamiltonien peut s'écrire [12] :

$$H_{00} = B_0 J^2 - D_0 J^4 + H_0 J^6 + \dots \quad (1)$$

Avec B_0 la constante rotationnelle de la molécule, D_0 la constante de distorsion centrifuge, H_0 un facteur de correction et J l'opérateur moment angulaire. Les fonctions propres de J^2 sont définies

par les harmoniques sphériques $Y_J^M(\theta, \phi)$ où (θ, ϕ) sont les angles qui définissent l'orientation de la molécule dans le repère du laboratoire. M est la projection de J sur l'axe de quantification Z (Fig 2.4).

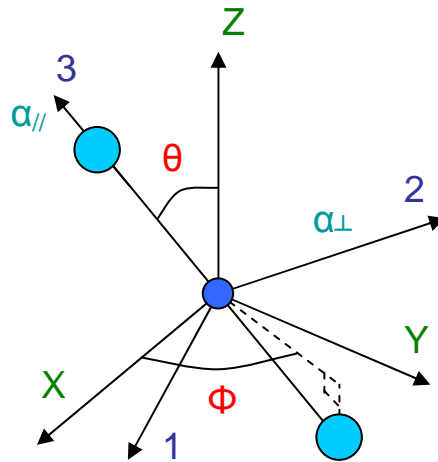


Fig 2.4 Angle θ et Φ définissant la position d'une molécule linéaire dans le repère du laboratoire (X, Y, Z) . $(1, 2, 3)$ est le repère lié à la molécule avec l'axe 3 suivant l'axe moléculaire.

Lorsque la molécule est soumise à un champ laser linéairement polarisé et non résonnant vis-à-vis des états électroniques de la molécule, il se produit une interaction entre le champ électrique laser et le moment dipolaire induit dans la molécule. Le hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \vec{E}(t) \quad (2)$$

Avec $\vec{E}(t) = E_0(t) \cos \omega t \vec{u}$, $E_0(t)$ l'amplitude du champ, ω sa pulsation, et \vec{u} la direction de polarisation. En présence d'un champ électrique, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ se décompose en :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha}_L \vec{E} + \dots \quad (3)$$

$$\text{Avec } \vec{\mu}_0 = \vec{\mu}_{00} + \frac{d\vec{\mu}}{dq_3} q_3 + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{\mu}}{dq_3^2} q_3^2 + \dots \quad (4)$$

$\vec{\mu}_{00}$ est le moment dipolaire permanent de la molécule. Dans le cas de CO_2 , molécule linéaire et symétrique, $\vec{\mu}_{00} = 0$.

q_3 est la coordonnée normale de vibration de ν_3 .

$\vec{\alpha}_L$ est le tenseur de polarisabilité moléculaire exprimé dans le repère du laboratoire, diagonal dans le repère moléculaire.

$$\vec{\alpha}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (5)$$

α_{\perp} et α_{\parallel} sont les éléments de la polarisabilité perpendiculaire et parallèle à l'axe moléculaire (Fig 2.4).

Dans le repère du laboratoire, on a $\vec{\alpha}_L = R^{-1}\vec{\alpha}_M R$ avec R une matrice de passage entre les 2 repères [1]. L'hamiltonien d'interaction devient alors :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{2}\vec{\alpha}_L \vec{E}^2 \quad (6)$$

Le champ laser utilisé étant non résonnant, on peut faire l'approximation des hautes fréquences : Si la période de rotation de la molécule est très supérieure à la durée d'impulsion, on peut considérer qu'elle n'est soumise qu'à un champ moyen statique.

$$\langle \vec{E}^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \vec{E}_0^2(t) \quad (7)$$

$$\text{et } H_{\text{int}} = -\frac{1}{4}(R^{-1}\vec{\alpha}_M R)\vec{E}_0^2 \quad (8)$$

Finalement, dans le repère du laboratoire, l'hamiltonien d'interaction s'exprime par :

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{4}\vec{E}_0^2(\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3}) + \bar{\alpha}) \quad (9)$$

en posant $\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$ et $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}{3}$.

L'hamiltonien qui décrit la rotation d'une molécule linéaire en interaction avec un champ laser non résonnant et polarisé verticalement (axe Z) s'écrit finalement :

$$H_{00} = B_0 J^2 - D_0 J^4 + H_0 J^6 - \frac{1}{4}\vec{E}_0^2(\Delta\alpha(\cos^2\theta - \frac{1}{3}) + \bar{\alpha}) \quad (10)$$

L'interaction entre le champ électrique du laser et le moment dipolaire va induire des transitions Raman entre plusieurs niveaux rotationnels: il se crée une superposition cohérente d'états rotationnels, processus à l'origine de l'alignement moléculaire. Dans le régime adiabatique, ce paquet d'ondes rotationnel ne subsiste que pendant l'impulsion laser, puis disparaît à la fin de l'impulsion (contrairement au régime soudain) en ajoutant que les transitions Raman suivent des règles de sélection précise avec $\Delta J=0, \pm 2$ et $\Delta M=0$.

Dans le cas où la durée de l'impulsion laser est grande devant la période de rotation de la molécule, on peut considérer que le système est soumis à un champ stationnaire :

On peut alors relier adiabatiquement chaque état initial $|J_0, M_0\rangle$ état propre de l'hamiltonien dans le niveau de base, à l'état habillé correspondant noté $|\tilde{J}_0, M_0\rangle$ qui est l'état propre instantané de l'hamiltonien perturbé par un champ laser. Ces états s'obtiennent par diagonalisation de l'hamiltonien perturbé et permettent de calculer la moyenne thermique de $\langle \cos^2\theta \rangle$ que l'on notera $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle$.

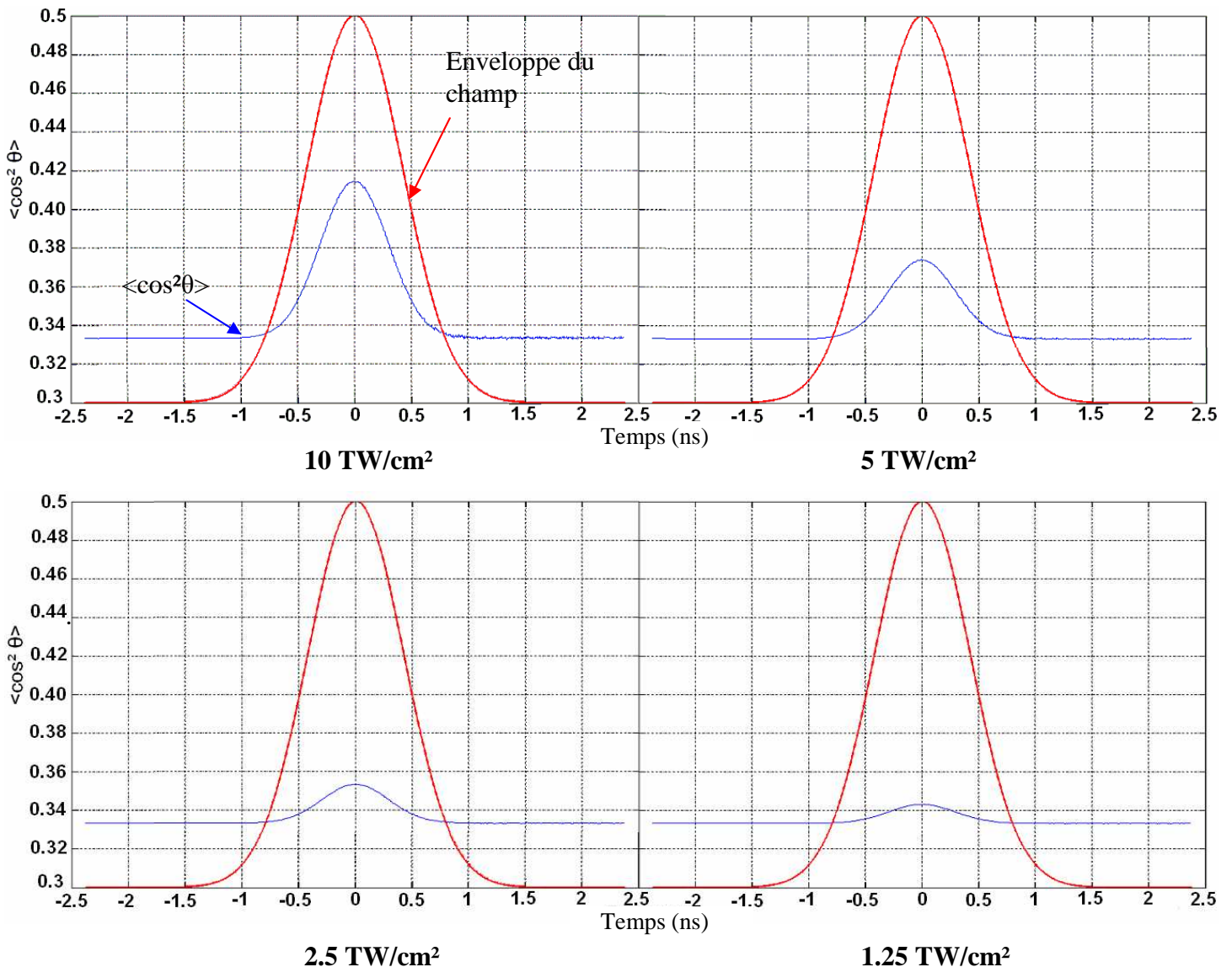
Dans l'état vibronique de base,

$$\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle(t) = \sum_{J_0} \sum_{M_0} \frac{1}{z} e^{-\frac{BJ_0(J_0+1)}{k_B T}} \langle \tilde{J}_0(t), M_0 | \cos^2\theta | \tilde{J}_0(t), M_0 \rangle \quad (11)$$

avec $z = \sum_{J_0} \sum_{M_0} e^{-\frac{BJ_0(J_0+1)}{k_B T}}$ la fonction de partition prenant en compte l'ensemble des molécules représenté par une distribution de Boltzmann.

En calculant cette formule dans un programme informatique, on peut obtenir des simulations de l'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ fonction de la température et de l'intensité laser.

Les simulations suivantes montre l'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (courbe bleu) pour une molécule soumise à des intensités crêtes de 10, 5, 2.5, et 1.25 TW/cm² en fonction du profil du champ (courbe rouge) normalisé et à 300 K. Les simulations montrent que le degré d'alignement augmente avec l'intensité laser et que son maximum est obtenu au maximum du champ, puis diminue et revient à sa valeur initiale à la fin de l'impulsion.



L'expérience se déroulant à 300 K, on ne peut espérer obtenir de haute valeur d'alignement, tout au plus $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.41$ avec une intensité de 10 TW/cm². L'alignement est fortement dépendant de l'agitation thermique [13] : avec des températures plus faibles il est possible d'obtenir de plus haute valeur d'alignements. La simulation suivante (Fig 2.5) faite à 5 K avec une intensité crête de 1.25 TW/cm² permet de confirmer cette dépendance ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.67$ contre 0.34 à 300 K).

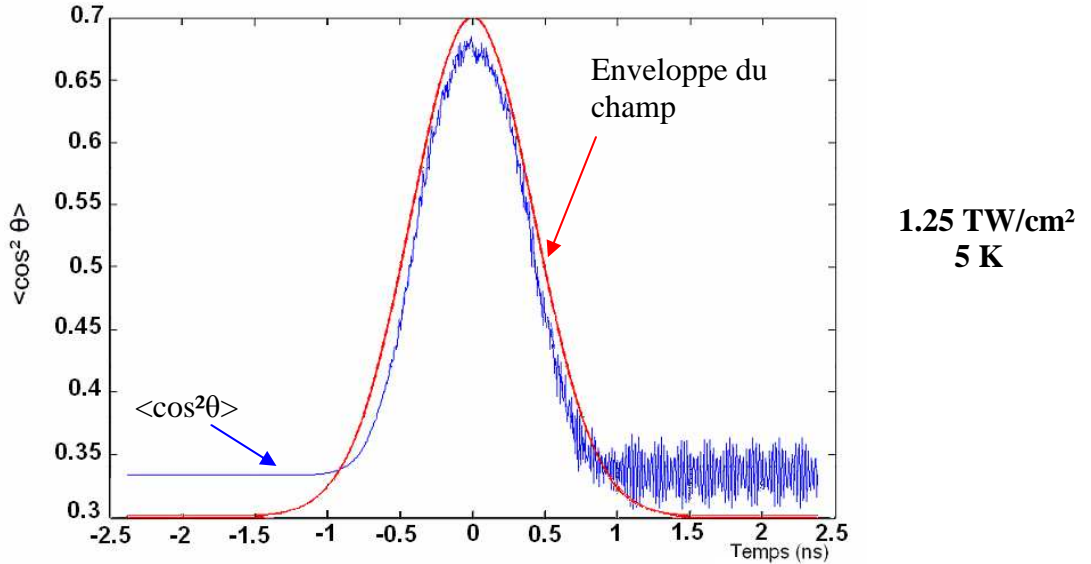


Fig 2.5 Evolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction de l'enveloppe du champ

2.4 Effet Stark

Dans cette partie, on va s'intéresser à la modification du spectre rovibrationnel en présence d'un champ non résonnant et en régime adiabatique. Dans l'état de base, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{00} = B_0 J^2 - D_0 J^4 + H_0 J^6 - \frac{1}{4} \vec{E}_0^2 \left(\Delta \alpha_0 \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \bar{\alpha}_0 \right) \quad (12)$$

En présence d'un champ non résonnant et intense, les niveaux de l'état vibrationnel de base ainsi que ceux de l'état excité se retrouvent modifiés par l'interaction avec ce champ. On se retrouve alors en présence d'état dit habillé.

Le faisceau pompe étant non résonnant, il ne va pas coupler les différents états vibrationnels. On pourra alors traiter l'interaction par bloc vibrationnel indépendamment et calculer les états habillés correspondant dans chacun des états vibrationnels ainsi que les quasi-énergies.

$$H = \begin{pmatrix} H_{00} & 0 \\ 0 & H_{11} \end{pmatrix}$$

avec dans l'état habillé, l'hamiltonien qui s'écrit :

$$H_{11} = B_1 J^2 - D_1 J^4 + H_1 J^6 - \frac{1}{4} \vec{E}_0^2 \left(\Delta \alpha_{11} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \bar{\alpha}_{11} \right) \quad (13)$$

En examinant l'hamiltonien d'interaction on peut voir que deux termes vont contribuer à l'écartement des niveaux entre les états rovibrationnels :

- $\bar{\alpha}$, la polarisabilité moyenne, aura pour effet de décaler tous les niveaux rotationnels de la même quantité (déplacement en bloc de tous les niveaux), décalage qui dépend du niveau vibrationnel considéré.
- $\Delta \alpha$, l'anisotropie de polarisabilité, aura pour effet de déplacer les niveaux rotationnels les uns par rapport aux autres, en les rapprochant.

Il existe pour chaque niveau vibrationnel des paramètres moléculaires : $\bar{\alpha}_0$, $\Delta \alpha_0$ pour $v=0$, $\bar{\alpha}_{11}$, $\Delta \alpha_{11}$ pour $v=1$... qui vont induire un effet Stark différent suivant le niveau vibrationnel considéré [15].

v_3	B (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)	H (cm ⁻¹)	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
0	0.39021894	1.3337x10 ⁻⁷	0.16x10 ⁻¹³	17.5	15.25
1	0.38714140	1.3303x10 ⁻⁷	0.17x10 ⁻¹³	17.5098	15.216

Le décalage Stark se calcule par diagonalisation de l'hamiltonien perturbé qui donne l'énergie des états habillés.

On peut ajouter que l'effet Stark suit une loi en M² obtenu par le calcul au premier ordre de la théorie des perturbations (voir [16] pour un développement plus complet) :

$$\Delta W = -\frac{1}{2} \Delta\alpha \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \frac{2J(J+1) - 2M^2 - 1}{(2J-1)(2J+3)} \quad (14)$$

Avec ΔW l'énergie d'un état habillé $|\tilde{J}, M\rangle$. Cette équation (14) ne reste valable qu'avec des champs très faibles, inférieur à 0.1 TW et pour des M élevée.

On peut illustrer la divergence de cette loi (courbe rouge) avec le calcul obtenu par diagonalisation de l'hamiltonien perturbé (courbe bleu) pour deux niveaux donnés :

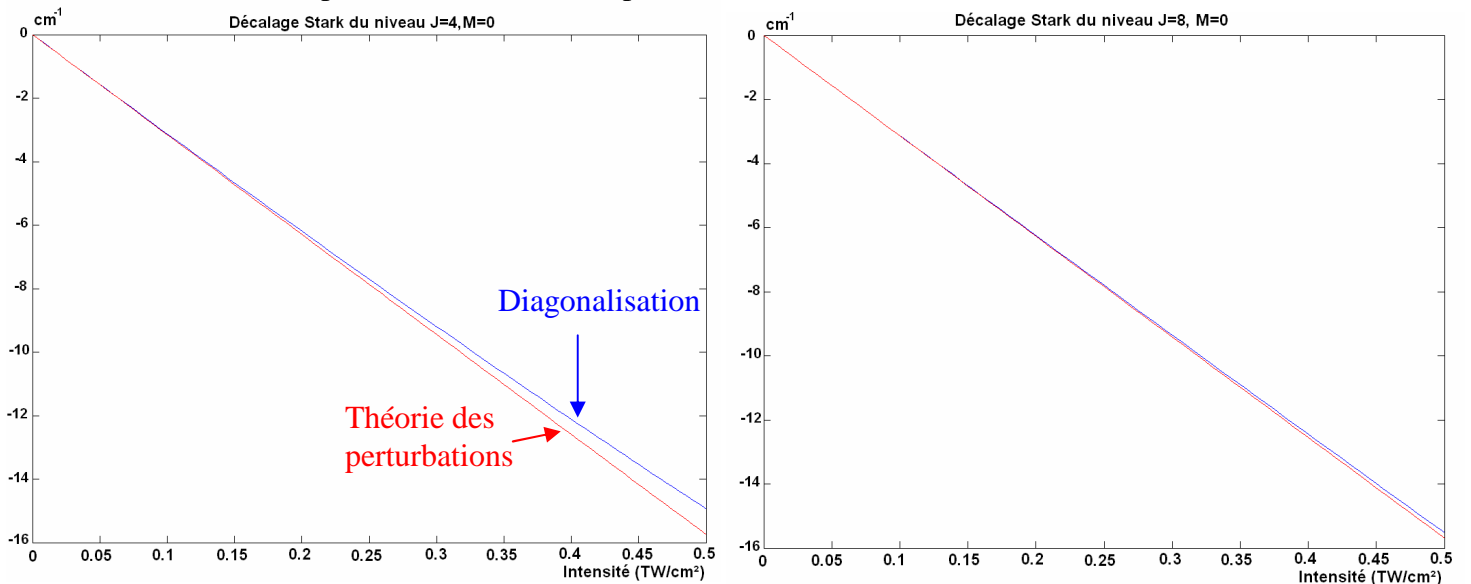


Fig 2.6 Simulations du décalage Stark pour 2 niveaux

On peut noter que le décalage reste important, 16 cm⁻¹ à 0.5 TW/cm².

2.5 Transitions vibrationnel

On peut de même illustrer le décalage Stark d'une transition, en calculant la différence d'énergie par diagonalisation de l'hamiltonien perturbé ou en utilisant la formule issu de la théorie des perturbations. En unité atomique,

$$w = E_{v_3=1}(\tilde{J}_0) - E_{v_3=0}(\tilde{J}_{0-1}) \quad (15)$$

avec w la fréquence correspondant à la transition.

Les simulations suivantes permettent d'illustrer l'éclatement des niveaux pour la transition P14 ($v_3=0, J=14 \rightarrow v_3=1, J=13$) en fonction de l'intensité d'un champ laser :

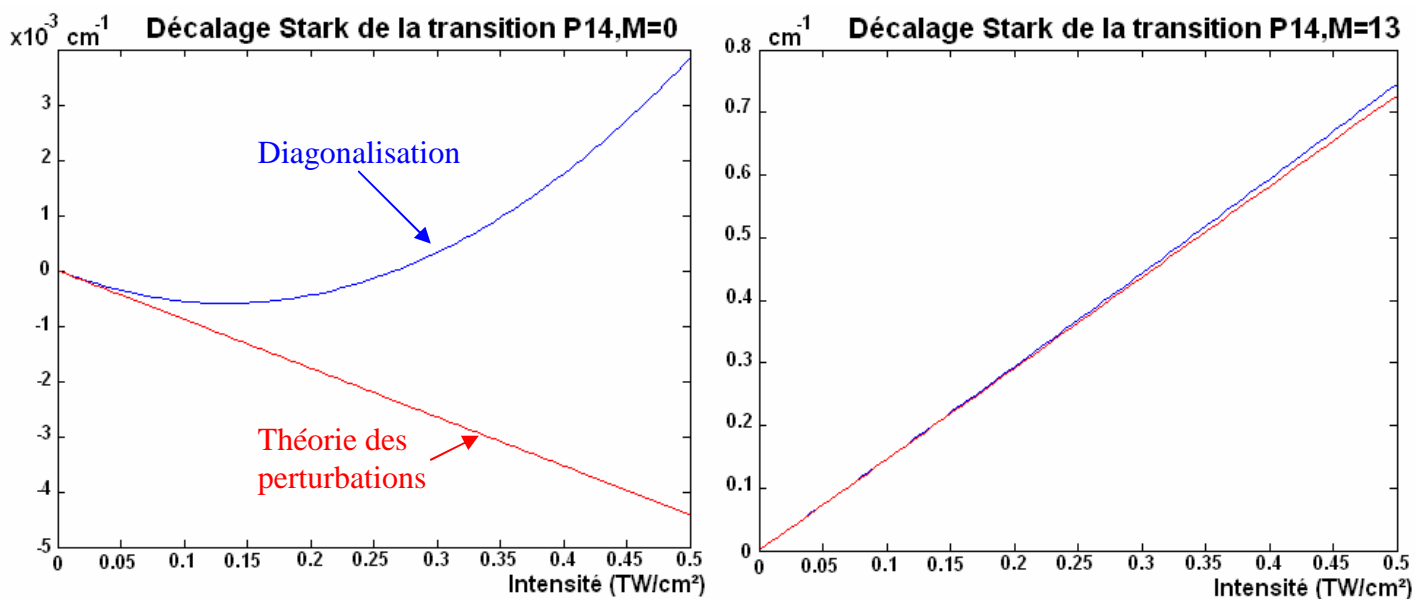


Fig 2.7 Décalage Stark de la transition P14 pour deux valeurs de M.

Comme précédemment l'accord entre les deux courbes se fait pour des champs faibles et des M important, domaine de validité de la formule (14).

Construction du profil d'absorption du champ sonde

On peut préciser que les simulations des profils d'absorptions théoriques ont été réalisées en calculant les probabilités de transition entre deux états habillés d'un champ pompe non résonant et sondés par un champ laser de faible intensité, via la règle d'Or de Fermi. Malheureusement, ces simulations doivent être finalisées et ne seront pas présentées dans le cadre de ce travail

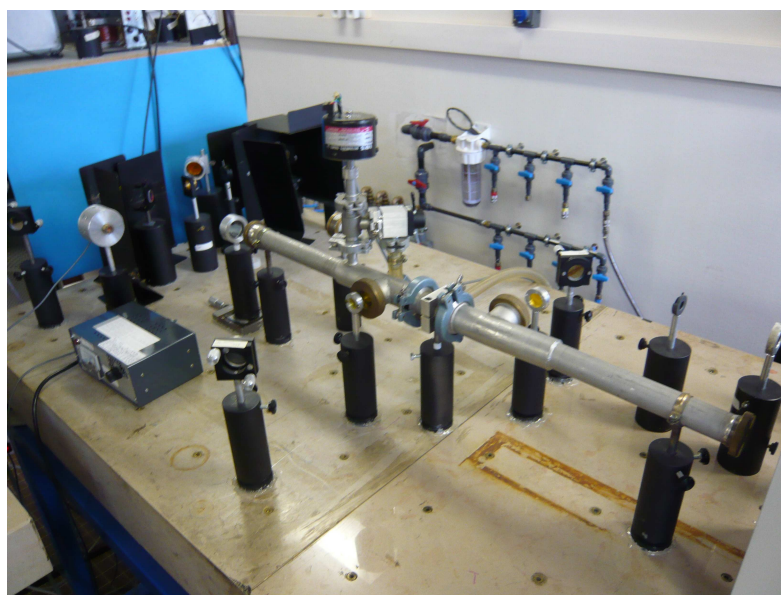


Fig 2.8 Montage expérimental

Chapitre III _____ Montage Expérimental

Le principe de l'expérience consiste à superposer un laser pompe intense et non résonant avec un laser sonde infrarouge de faible intensité dans une cuve contenant du dioxyde de carbone à l'état gazeux, à faible pression, et à température ambiante, afin d'acquérir les spectres d'absorption du laser sonde en fonction de sa fréquence. Le schéma expérimental est illustré comme suit :

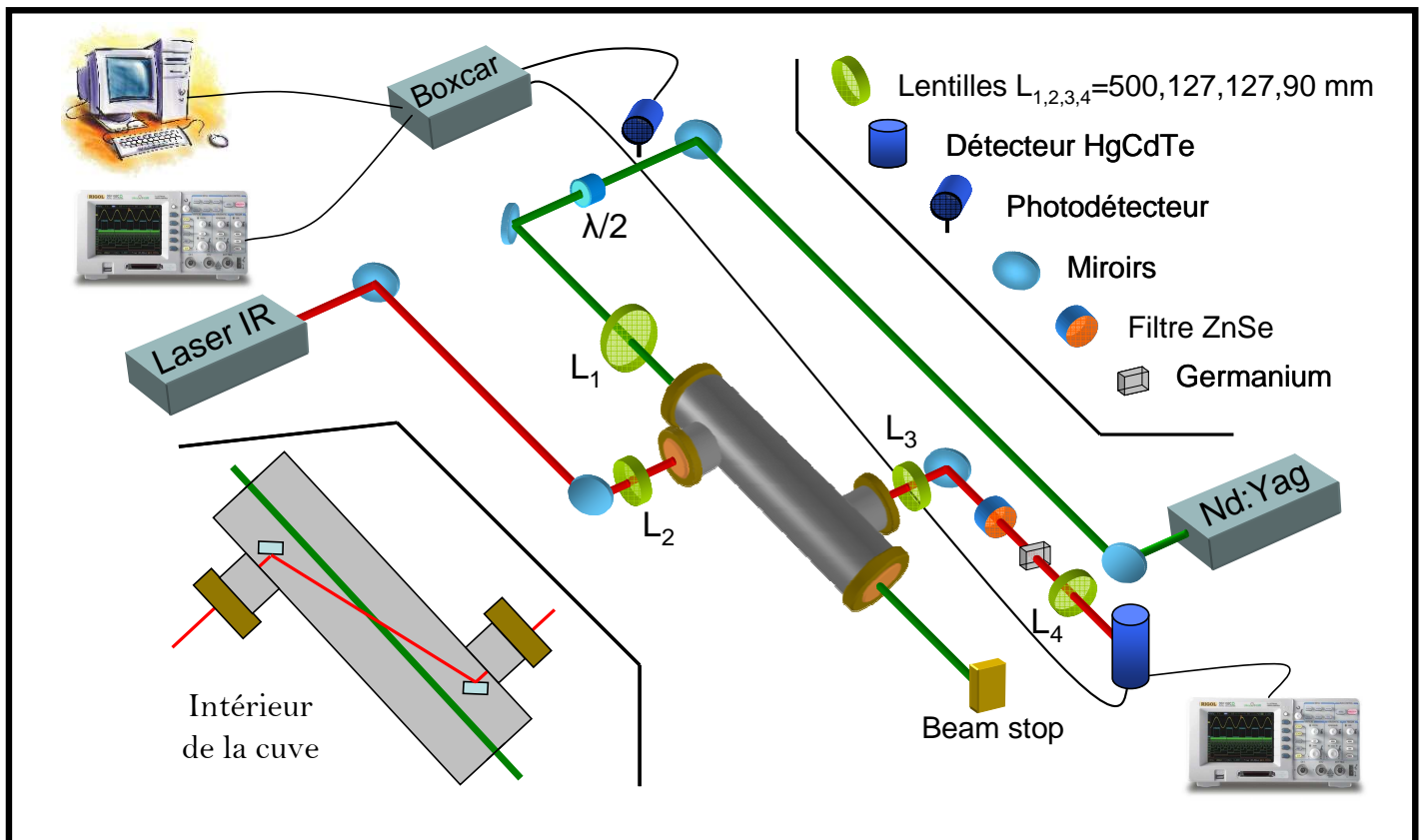


Fig. 3.0 Montage expérimental. On a omis de faire figurer le capteur de pression de la cuve ainsi que les systèmes de refroidissement de la diode laser et du détecteur HgCdTe.

3.1 Caractéristiques des différents constituants :

➤ Laser Sonde : Diode Laser

Cette diode permet un balayage en fréquence de la région $[2270-2390]$ cm^{-1} (domaine de l'infrarouge). On peut choisir la fréquence de la diode en ajustant la température (max : 105 K) et le courant d'injection (max : 750 mA) via un contrôleur. Malgré tout certaines fréquences restent inaccessibles dû aux sauts de modes qui se produisent (Cf. Annexe 2 pour illustration). La diode est maintenue sous vide ainsi qu'à basse température (typiquement 90 K) grâce à un système de refroidissement à azote liquide. D'une manière générale, la fréquence générée augmente si le courant et la température augmentent. La diode laser est polarisée horizontalement.

➤ Laser Pompe : Nd :Yag

Ce laser est pompé par lampes flashes et permet d'obtenir des énergies de quelques centaines de mJ/Tir. Il est cadencé à 25 Hz avec une durée par impulsion de 7 ns. Un cristal KTP doubleur de fréquence permet d'obtenir une longueur d'onde d'émission $\lambda_p=532$ nm. Afin d'assurer un fonctionnement monomode il est injecté par un petit laser Nd :Yag continu stabilisé en fréquence et pompé par diode laser.

➤ Cuve à CO₂

La cuve possède des fenêtres latérales en ZnSe (transparent dans l'infrarouge) et des fenêtres en BK7 sur le passage du faisceau pompe. Un capteur de pression permet de connaître la pression de CO₂ à l'intérieur, soit typiquement 200 mTorr. A l'intérieur, deux miroirs conventionnels permettent de croiser le faisceau sonde infrarouge avec le laser pompe Nd :Yag.

➤ Système Optique

Sur le trajet du faisceau sonde on utilise deux lentilles en ZnSe de focale $L_{2,3} = 127$ mm (la première lentille permet la focalisation de l'infrarouge à l'intérieur de la cuve). A la sortie de la cuve, on place un filtre en ZnSe et un filtre de Germanium (qui ne laisse passer lui aussi que l'infrarouge) ceci afin de supprimer la dispersion du faisceau Nd:Yag qui rajoutent du bruit sur les signaux d'absorption. Enfin on ajoute une lentille de focale $L_4= 90$ mm devant le détecteur. Sur le trajet du faisceau pompe, une lame demi-onde permet de tourner le plan de polarisation du faisceau Nd:Yag et une lentille mobile de focale $L_1= 500$ mm permet de focaliser le faisceau au centre de la cuve. Enfin un « beam-stop » bloque le faisceau de sortie.

➤ Système d'Acquisition

Le détecteur au HgCdTe est maintenu à la température de l'azote liquide (77 K) et répond à une énergie incidente qui se situe dans l'infrarouge (grâce aux proportions de l'alliage qui détermine la bande interdite caractéristique). Le détecteur est muni d'un amplificateur de 60 dB qui possède une bande passante de [10Khz-100Mhz] : tout signal continu est alors filtré. Le système d'acquisition n'est donc sensible qu'à des différences d'intensité du faisceau transmis (sonde).

La photodiode permet de réaliser le déclenchement sur le Nd :Yag et est relié, comme le détecteur, à un intégrateur Boxcar qui récupère le signal d'absorption suivant une porte temps caractéristique.

L'oscilloscope digital permet alors d'observer le signal d'absorption résultant de l'interaction du faisceau sonde avec le faisceau pompe et avec le gaz. L'oscilloscope analogique directement relié au détecteur permet seulement d'observer le signal de transmission issu du faisceau sonde après son interaction avec le gaz en l'absence de Nd:Yag. Enfin un ordinateur permet d'enregistrer le signal obtenu après balayage en fréquence de la raie d'absorption.

3.2 Obtention des spectres d'absorption

Un couple courant-température donné permet à la diode laser d'émettre sur un mode précis. Lorsque le faisceau infrarouge traverse la cuve remplie de gaz, une certaine partie du faisceau est absorbée (suivant la fréquence du faisceau et l'orientation des molécules), ce que l'on peut voir sur l'oscilloscope directement relié au détecteur comme un pic d'absorption.

Le détecteur est muni d'un amplificateur qui n'est sensible qu'à des variations du signal de transmission après passage dans la cuve (une diminution de la transmission correspond à une augmentation de l'absorption): il faut donc moduler le courant envoyé à la diode pour émettre continuellement sur une plage de fréquence défini par le courant modulé.

Ceci peut être réalisé en envoyant un courant continu (par exemple 570 mA à $T=94\text{K}$) et un faible courant triangle modulé à la fréquence de 50 kHz de l'ordre de la dizaine de milliampère : on peut alors « balayer » une région très précise dans le spectre d'absorption pour sélectionner une raie donnée. Dans notre exemple, la diode émet donc à 2335 cm^{-1} (Annexe 2). On peut alors accéder précisément à la raie P16 (Annexe 1) de la bande ν_3 qui va défilier sur l'oscilloscope lorsqu'on fait varier progressivement le courant continu d'injection (Fig. 3.1).

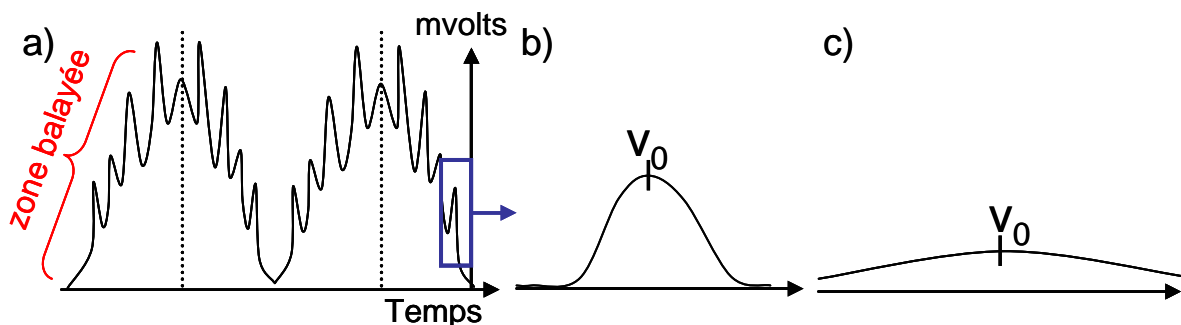


Fig. 3.1 Balayage en fréquence. A) Image affichée sur l'oscilloscope correspondant à la modulation de la diode laser ; on a détecté 4 raies d'absorptions. B) En jouant sur la quantité du courant continu envoyé, on peut faire défiler les raies sur l'écran. C) En baissant la modulation jusqu'à 0, on peut se placer en fréquence « au sommet de la raie ».

Il faut passer par un certain nombre d'étapes élémentaires avant d'obtenir le spectre d'absorption du gaz qui a interagit avec le faisceau Nd:Yag et le faisceau infrarouge. On se place « au sommet de la raie » en ajustant précisément le courant continu d'injection et en diminuant progressivement à zéro le courant modulé en fréquence. Etant placé sur la fréquence de résonance de la transition, l'absorption du faisceau infrarouge par les molécules est maximale, mais on ne détecte aucun signal sur l'oscilloscope car la fréquence est fixe (aucune modulation). Par contre, lorsque l'on fait passer le faisceau pompe à travers la cuve, on constate que l'on obtient une diminution de l'absorption sur l'oscilloscope relié à la photodiode (Fig 3.2).

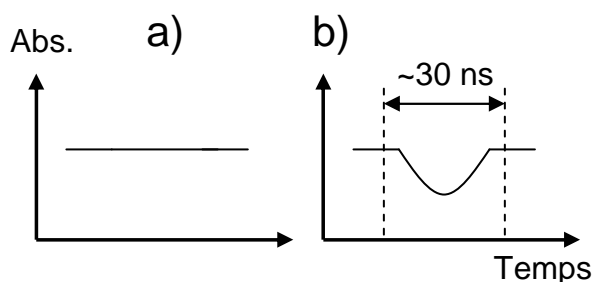


Fig. 3.2 Signal obtenu sur l'oscilloscope : a) ligne de base (aucune modulation). b) diminution d'absorption lors du passage du faisceau pompe

Cette diminution provient de deux contributions physiques :

A) Effet Stark

➤ Dans l'expérience, on se place au sommet d'une raie intense (P8, P12...) de manière à pouvoir repérer le signal Stark plus facilement sur l'oscilloscope.

La figure suivante (Fig. 3.3) permet de préciser le signal obtenu sur l'oscilloscope relié au Boxcar, en présence d'effet Stark dynamique : lorsque le faisceau pompe passe à travers le gaz, on obtient un décalage des niveaux d'énergie qui se traduit par un déplacement de la fréquence de résonance ; si par exemple l'effet Stark abaisse la fréquence de résonance ν_0 d'une

transition, la raie d'absorption se décale alors vers la gauche ($V_1 < V_0$ sur la figure b)), puis revient à sa fréquence normale à mesure que l'intensité de l'impulsion Nd:Yag diminue. Ce décalage se manifeste par une augmentation temporaire de la transmission à travers la cuve, le temps de l'impulsion pompe. Cette variation (diminution) d'absorption est alors détectable par l'amplificateur. Si le décalage des niveaux par effet Stark induit une augmentation de la fréquence de résonance (décalage vers la droite de la raie par rapport à la figure), on obtiendrait le même profil d'absorption en étant toujours à la fréquence fixe ν_0 « au sommet de la raie ».

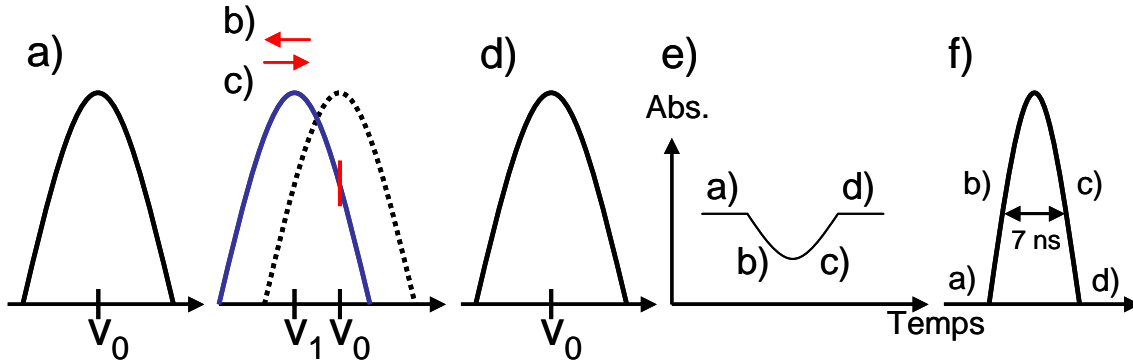


Fig. 3.3 Illustration de l'Effet Stark Dynamique.

a) et d) Raie d'absorption en champ pompe nul. b) Décalage vers la gauche de la fréquence de résonance, le signal d'absorption diminue. c) Retour à la fréquence de résonance initiale, l'absorption revient à son intensité initiale. e) Signal d'absorption observé à l'oscilloscope pendant le temps d'une impulsion pompe, représenté en f).

B) Alignement moléculaire

Le signal précédent ne provient pas uniquement de la présence de l'effet Stark, mais est composé aussi de la contribution de l'alignement moléculaire induit par le passage de l'impulsion pompe. On peut distinguer deux cas d'expériences :

- Dans une configuration d'expérience où les polarisations du faisceau Nd:Yag et du faisceau infrarouge sont parallèle, les molécules se retrouvent alignées suivant l'axe de polarisation du faisceau pompe et absorbe la lumière du faisceau sonde vibrant parallèlement à l'axe moléculaire. L'excitation du mode ν_3 est donc maximale (ν_2 inexistant à cette polarisation et fréquence) ce qui se traduit par une absorption d'énergie du faisceau sonde :
Dans ce cas de figure, l'effet de l'alignement et de l'effet Stark agissent de manière opposée.
- Dans le cas contraire, polarisations Nd:Yag et Infrarouge croisées, et dans le cas théorique où $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$, le champ sonde vibre uniquement dans le plan perpendiculaire à l'axe moléculaire. Le mode ν_3 n'est pas excité, ni le mode ν_2 : aucune absorption supplémentaire apparaît. Dans cette configuration, le signal d'absorption obtenu provient uniquement de l'effet Stark. On peut préciser que dans l'expérience, la température et la puissance utilisées font que les molécules ne sont pas toutes alignées suivant la polarisation Nd:Yag : le champ sonde peut exciter le mode ν_3 sur les molécules non alignées induisant une augmentation de l'absorption mais qui reste plus faible qu'en situation de polarisations parallèles.

Finalement, le montage permet de faire 2 expériences à deux polarisations différentes. La différence entre les profils d'absorptions obtenue permettra de révéler l'excitation d'un mode de vibration, excitation dépendante de l'orientation de l'axe moléculaire par rapport à la polarisation du faisceau infrarouge.

Le profil du spectre d'absorption (e) issu de l'interaction du faisceau Nd:Yag et infrarouge par le gaz, provient d'une seule position en fréquence sur la raie d'absorption. On va chercher à observer un autre spectre en balayant en fréquence la raie d'absorption point par point de manière à obtenir un spectre final d'interaction comparable avec un modèle théorique. On peut décrire le protocole expérimental qui sera à l'origine de ce spectre (Fig.3.4) :

On se place en fréquence par exemple « au pied » de la raie d'absorption, en restant à fréquence fixe (de la même manière que l'on a procédé pour se placer « au sommet » de la raie).

Lorsque l'on déclenche le faisceau pompe, et quelque soit la polarisation de celui-ci, on obtiendra un déplacement Stark qui se traduira par un signal d'absorption négatif ou positif suivant le sens de décalage de la raie, et qui sera intégré par un intégrateur Boxcar durant une porte temps définie (accumulation de tirs pompe et moyennage). Cette intégration correspondra alors à un point sur le spectre final en absorption et en fréquence. On recommence la manipulation en se décalant en fréquence sur la raie jusqu'à la balayer complètement afin d'obtenir le spectre final complet. Ces manipulations se font via un ordinateur muni d'un système d'acquisition relié au Boxcar et à l'appareil de contrôle de courant de la diode : le balayage se fait automatiquement. D'un point de vue mathématique, on peut considérer que le signal final correspond à la dérivée de celui-ci. La figure suivante illustre le signal obtenu dans le cas où la raie se décale vers une fréquence de résonance plus faible que V_0 .

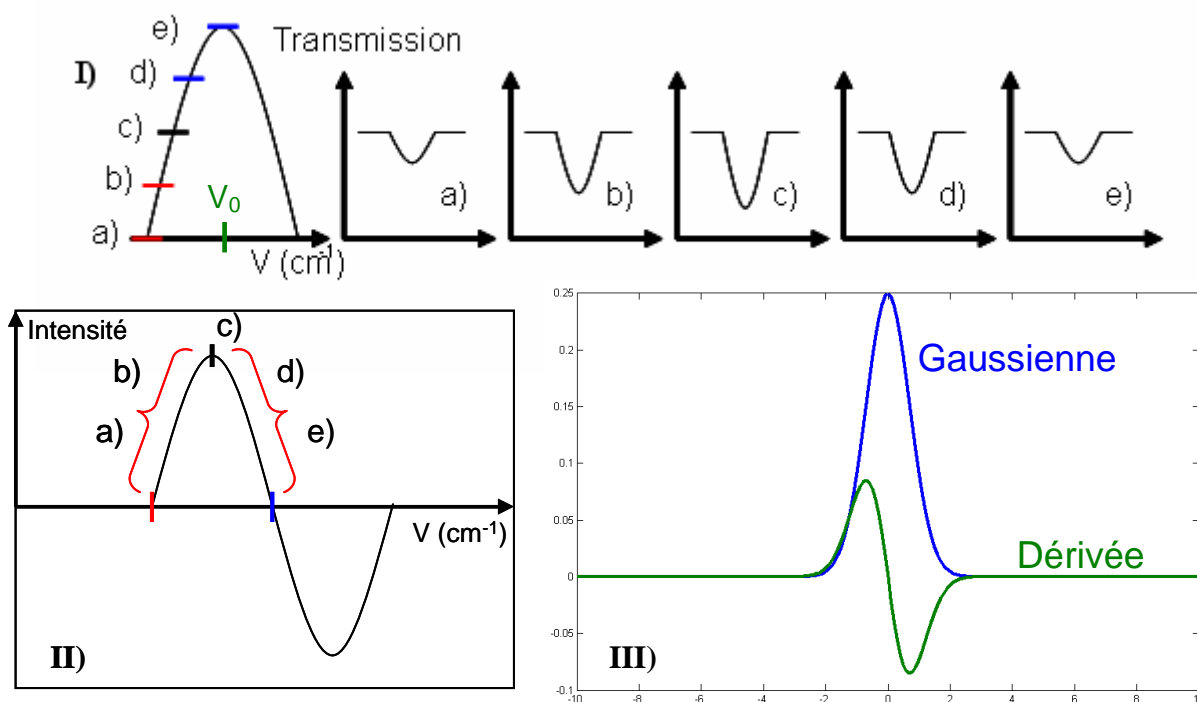


Fig. 3.4 Obtention du spectre d'absorption en fréquence.

- I) Evolution de la transmission induite par l'effet Stark suivant la position en fréquence sur la raie.
- II) L'intégration par le Boxcar de chaque signal de transmission donne un point intensité pour chaque fréquence.
- III) Dérivée d'une gaussienne.

Comme précédemment, on aura un spectre différent suivant la polarisation du faisceau pompe, car il ne faut pas oublier la contribution de l'alignement qui induit plus d'absorption quand le mode ν_3 est excité et moins d'absorption lorsqu'il ne l'est pas :

Lorsque les molécules sont alignées suivant la direction de polarisation du faisceau sonde (polarisations Nd:Yag et infrarouge parallèles), on obtient un signal d'absorption plus important, donc une « pente » plus grande : l'intégration par le Boxcar du signal induit par effet Stark est plus important et au final on obtient donc un spectre en fréquence plus intense.

En configuration croisée, les molécules absorbent peu, le signal d'absorption est plus faible ; au final on obtiendrait un spectre moins intense qu'en configuration parallèle, le mode ν_3 n'ayant pas été excité.

3.3 Résultats préliminaires

Malheureusement, un problème intervenu sur l'alimentation de la diode ne nous a pas permis de poursuivre l'expérience. On présente malgré tout un signal expérimental préliminaire obtenu fin 2007, en polarisations horizontales et sur la raie P16 de la bande ν_3 de CO_2 (Fig 7.0).

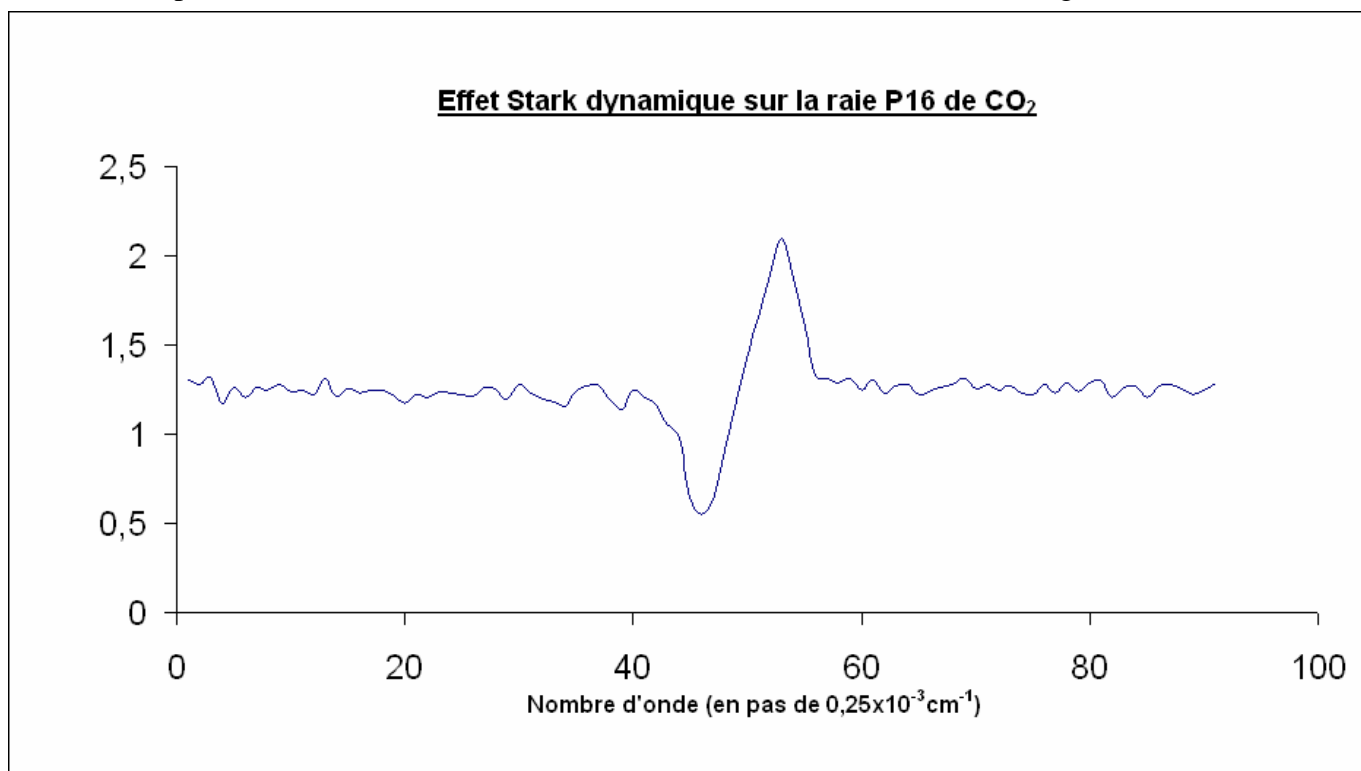


Fig 3.5 Effet Stark dynamique en polarisations horizontales. Puissance du faisceau Nd :Yag = 1.3 W, diode laser à $T=94.04$ K et $i=580$ mA. Pression dans la cuve : 220 mTorr.

Le signal expérimental correspond à ce qui est attendu théoriquement, mais malheureusement il nous manque le signal en polarisations croisées qui nous aurait permis de confirmer que le signal obtenu en polarisations horizontales aurait été plus intense que ce dernier, dû à l'excitation du mode d'élongation de CO_2 .

Conclusion et perspectives

L'expérience n'ayant pu être menée à bien, on ne peut conclure formellement sur la possibilité de contrôler l'excitation d'un mode de vibration d'une molécule par alignement laser, bien que les résultats théoriques laissent à penser qu'il serait tout à fait possible de sélectionner un mode d'excitation particulier en fonction de l'alignement de la molécule.

En guise de perspective futur, on pourra d'abord se pencher sur les problèmes intervenus lors de la mise au point du protocole expérimental (fuite de gaz dans la cuve, mauvaise gestion de l'intensité délivrée par le contrôleur de la diode...), mais on pourra aussi s'intéresser à d'autres méthodes de contrôle vibrationnel : dans cette expérience, on a utilisé une diode laser centrée sur la bande ν_3 de CO_2 , ce qui laissait uniquement la possibilité de contrôler ou non l'excitation de ce mode par changement de polarisation. En utilisant une source large bande (qui pourrait par exemple, exciter le mode de pliage ν_2 et le mode ν_3 d'élongation), on pourrait par simple contrôle de l'alignement via le faisceau pompe, exciter préférentiellement ν_2 ou ν_3 , en polarisations croisées et parallèles respectivement.

On peut étendre l'étude en choisissant aussi un laser centré en fréquence sur une combinaison de modes de vibrations, on peut penser par exemple à une combinaison des modes $\nu_3 + \nu_2$. Bien qu'étant éloigné de chacune des fréquences de résonance de ν_3 et ν_2 , on peut ainsi espérer faire vibrer préférentiellement la molécule sur un mode d'excitation plutôt qu'un autre, suivant la polarisation du faisceau sonde par rapport à l'axe moléculaire.

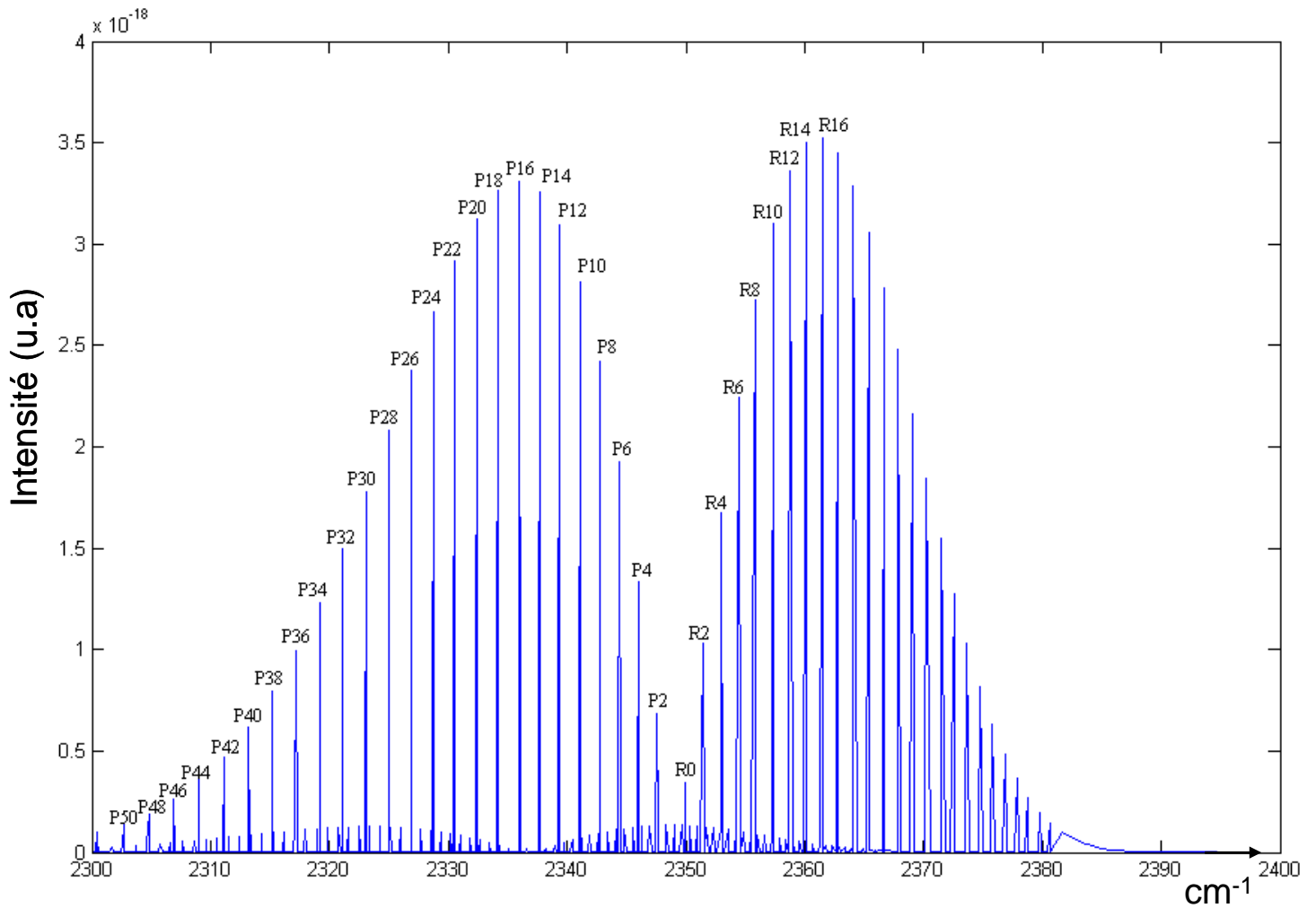
On peut finir en ajoutant que ce type d'expérience, contrôlé l'excitation de modes vibrationnels par alignement laser, n'a jamais été tenté et représente une application intéressante pour l'alignement moléculaire qui reste à développer.

Bibliographie

- [1] A.Rouzée. Thèse « Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde ».
- [2] V.Renard. Thèse « Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées ».
- [3] H. Sakai et al. « Controlling the alignment of neutral molecules by a strong laser field ». Journal of Chemical Physics, V110-N21 (1999).
- [4] A.Rouzée. Thèse « Alignement uni et tridimensionnel de molécules par impulsion laser femtoseconde ».
- [5] S. Stolte et al. « Steric effects on electronically product channels in reactions between $\text{Ca}(^1d_2)$ and CH_3Br ». The Journal of Physical Chemistry, 100:16066 (1996).
- [6] B. Corkum et al. « Direct measurement of the angular dependence of ionization for N_2 , O_2 and CO_2 in intense laser fields ». Physical Review Letters 98:243001, (2007).
- [7] B.Lavorel et al. « Application of time-resolved spectroscopy to concentration measurements in gas mixtures ». Comptes rendus de l'Académie des sciences vol. 2, n°7 (2002).
- [8] T.Kobayashi et al. « High-Order Harmonic Generation from Femtosecond Laser-Aligned Molecules ». ISSN 0172-6218
- [9] C.Weihnacht et al. « Phase modulation of ultrashort light pulses using molecular rotational wave packets ». Physical Review Letters, 88:013903 (2001).
- [10] F.Sharly et al. « Isotope-selective laser molecular alignment ». Physical Review A, 74:041403 (2006).
- [11] M. Ivanov et al. « Quantum logic approach to wave packet control ». Physical Review Letters, 91:237901 (2003).
- [12] V.Renard. Thèse « Alignement de molécules linéaires par impulsions laser de courtes durées ».
- [13] Z. Bisgaard et al. « Role of rotational temperature in adiabatic molecular alignment ». The Journal of Chemical Physics, 125:1294309 (2006)
- [14] J.M Dupont. Thèse « Effet Stark Dynamique sous champ intense » (1998)
- [15] A. Morrison. Molecular properties of N_2 and CO_2 as functions of nuclear geometry.
- [16] Chiao et al. « Birefringence arising from the reorientation of the polarizability anisotropy of molecules in collisionless gases »

Annexe 1

Spectre rovibrationnel de la bande ν_3 de CO_2



Raie	Nombre d'onde (cm^{-1})
P2	2347.57
P4	2345.98
P6	2344.36
P8	2342.72
P10	2341.06
P12	2339.37
P14	2337.65
P16	2335.91
P18	2334.15

Annexe 2

Caractéristique courant-température de la diode laser infrarouge

