

**Alignement et préparation d'états vibrationnels excités par
effet Raman à phase modulée pour des molécules diatomiques
symétriques.**

Par
François Légaré

mémoire présenté au département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTE DES SCIENCES
UNIVERSITE DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juin 2001

Le 31 Aout , le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Paul Rowntree
Département de chimie

Membre: M. André D. Bandrauk
Département de chimie

Membre: M. Serge Lacelle
Département de chimie

SOMMAIRE

L'objectif de ce projet de recherche est de démontrer qu'il est possible de transférer efficacement des populations du niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$)¹ vers des niveaux vibrationnels excités. Ceci sera étudié dans le cas de molécules diatomiques symétriques. Étant donné que ces molécules ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, l'effet Raman doit-être utilisé afin de pouvoir coupler les différents niveaux vibrationnels d'un même état électronique. Ainsi, une combinaison de deux impulsions lasers sera utilisée pour effectuer ces transferts de populations.

Tout d'abord, la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps décrivant un système à trois niveaux ro-vibrationnels montre qu'il est possible de porter les populations du niveau vibrationnel $v_g = 0$ vers le niveau $v_g = 12$ pour la molécule d'hydrogène (H_2) dans son état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$). Cette inversion est réalisée en considérant un couplage résonant avec un état intermédiaire, soit le niveau vibrationnel $v_u = 5$ de l'état électronique excité $B^1\Sigma_u^+$. La modulation de la fréquence et de l'enveloppe des deux impulsions lasers va créer des interférences entre deux différents chemins quantiques menant tous deux aux transferts des populations vibrationnelles de l'état initial vers l'état final. Le premier chemin est caractérisé par deux transitions résonantes successives, alors que le second est une transition Raman non-résonante. Le calcul de l'efficacité des transferts ainsi que l'étude des interférences ont été réalisés à l'aide d'un modèle basé sur la représentation de la molécule habillée de photons et sur la théorie de Landau-Zener.

Par la suite, nous avons réitéré cette étude pour la molécule de chlore dans son état

¹À température et pression normale, le niveau vibrationnel $v = 0$ est le principal état peuplé pour les molécules diatomiques.

électronique fondamental. La résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (écrite dans l'espace 3D) a montré que le processus d'inversion des populations vibrationnelles de l'état fondamental ($v_g = 0$) vers la région des états $v_g = 22$ était caractérisé par une efficacité de 80 %. De plus, nous avons pu constater que le temps caractéristique de ce processus était de l'ordre de quelques picosecondes.

Ce transfert de population pour la molécule de chlore a été réalisé en modulant la différence de fréquences de deux impulsions lasers dans la région proche IR (non-résonant), de telle sorte que cette différence coïncide avec l'anharmonicité du potentiel. Ainsi, nous avons généré une série de transitions Raman définies par la règle de sélection $\Delta v = +1$. Pour les lasers IR, nous avons considéré des impulsions de polarisation linéaire et pointant toutes deux dans la même direction. Nous avons choisi des intensités lasers élevées ($\simeq 1 \times 10^{13}$ W/cm²) afin de réduire le temps caractéristique du processus à quelques picosecondes. Ces fortes intensités considérées permettent aussi un alignement de la molécule selon l'axe de polarisation du champ laser total.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier le professeur A.D. Bandrauk pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de chimie théorique. Les deux dernières années en sa compagnie m'ont permis d'acquérir de nouvelles connaissances. De plus, il a su être un exemple pour la passion qu'il porte à son domaine de recherche. Enfin, je le remercie d'avoir mis à ma disposition des ressources financières et informatiques pour la mise en oeuvre de ce projet en collaboration avec l'Université de Sherbrooke.

Merci au chercheur S. Chelkowski pour son soutien tout au long de ma maîtrise. Sans lui, il aurait été difficile d'accomplir mes différents objectifs. Les nombreuses discussions scientifiques que j'ai eu avec lui m'ont permis de développer mon sens critique.

Merci à tous les autres membres du laboratoire avec qui il a été agréable de travailler.

Merci aux chercheurs D. Villeneuve, P.B. Corkum et à toute l'équipe du groupe femtoseconde du Conseil National de Recherches du Canada pour m'avoir accueilli dans leur équipe de recherche. Les nombreuses discussions que j'ai eu avec eux ont grandement aidé à la mise en oeuvre de ce projet de recherche et à l'acquisition de nouvelles connaissances. Un remerciement tout particulier à ma collègue Rachel Hasbani pour sa lecture attentive de mon mémoire et pour ses conseils littéraires et scientifiques.

Il me serait impossible d'oublier de remercier mes deux grands amis, Vincent et Paula, qui ont su me motiver et aussi me faire relaxer. Merci à ma famille et à la famille de ma fiancée pour leur encouragement. Enfin, merci à celle que j'aime ♡ pour son amour et son appui qu'elle a su me porter durant ces deux dernières années.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	7
1 DESCRIPTION DU SYSTÈME À TROIS NIVEAUX	7
1.1 Système étudié	7
1.2 Hamiltonien et fonction d'onde	9
1.3 Évolution temporelle des amplitudes de probabilité	16
1.4 Description du champ laser	17
1.5 Représentation de la molécule habillée de photons	19

1.6	Théorie de Landau-Zener	22
2	RÉSULTATS: SYSTÈME À TROIS NIVEAUX	26
2.1	Modèle analytique	26
2.2	Résultats	32
2.2.1	Système à trois niveaux pour le cas 1	32
2.2.2	Système à N niveaux pour le cas 1	37
2.2.3	Système à trois niveaux pour le cas 2	42
2.2.4	Système à trois niveaux pour le cas 3	46
2.3	Erreur et incertitude	52
2.4	Conclusion	54
	DEUXIÈME PARTIE	57
3	CHLORE: TRANSFERT DES POPULATIONS VIBRATIONNELLES ET ALIGNEMENT	57
3.1	CARP - " <i>Chirped Adiabatic Raman Passage</i> "	58
3.2	Description du système étudié	59
3.3	Hamiltonien et fonction d'onde	61

3.4	Évolution du paquet d'onde : Méthode "Split-Operator"	69
3.5	Description du champ laser	74
3.6	Mesure de l'alignement	76
3.7	Résultats	76
3.7.1	Cas avec $M_J=0$	76
3.7.2	Cas avec $M_J \neq 0$	82
3.8	Conclusion	88
4	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	89
	ANNEXE	91
A	CALCUL DES TERMES ANGULAIRES POUR LES TRANSITIONS RADIATIVES	91
A.1	Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\cos \theta$	92
A.2	Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\cos^2 \theta$	93
A.3	Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\sin \theta$	95
	BIBLIOGRAPHIE	100

LISTE DES FIGURES

1	Schéma du système à trois niveaux étudié: $\omega_P(t)$ et $\omega_S(t)$ sont les fréquences des impulsions "pompe" et "Stokes".	9
2	Représentation diabatique des systèmes à trois niveaux étudié.	21
3	Représentation diabatique et adiabatique pour le cas 1. Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65$ u.a., $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$	28
4	Populations vibrationnelles pour le cas 1: P_1 (trait continu), P_2 (tiret-points), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65$ u.a., $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$	35
5	Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 1: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.	36
6	Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 1. Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.	37

7	Populations vibrationnelles pour le cas 1 (N niveaux): $P_1(v_g = 0, J = 0)$ (trait continu), $P_2(v_g = 12, J = 2)$ (tiret-points), $P_3(v_u = 5, J = 1)$ (pointillé). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$	38
8	Populations vibrationnelles ($P \geq 0.01 \%$) hors résonance pour le cas 1 (N niveaux): $1 - P_{v_g=0, J=0} - P_{v_u=5, J=1} - P_{v_g=12, J=2}$ (trait continu), $P_{v_g=0, J=2}$ (pointillé), $P_{v_g=12, J=0}$ (tiret), $P_{v_u=5, J=3}$ (tiret-points). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$	39
9	Comparaison du système à trois niveaux (point carré) avec le système à N niveaux (point circulaire): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.	40
10	Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 2: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	44
11	Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 2. Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	45
12	Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 3: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	47

13	Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 3. Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	48
14	Moyenne des populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé) (Cas 2 ($M_J=0: \frac{1}{3}$), Cas 3 ($M_J=\pm 1: \frac{2}{3}$)). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	49
15	Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 2 (trait continu) et 3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	50
16	Moyennes des populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}) calculées à l'aide des équations (2.10) et (2.11): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé) (Cas 2 ($M_J=0: \frac{1}{3}$), Cas 3 ($M_J=\pm 1: \frac{2}{3}$)). Résultats obtenus des simulations numériques: P_2 (points carrés), P_3 (points circulaires). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.	51
17	Représentation schématique de CARP - "Chirped Adiabatic Raman Passage" ($t_0 < t_1 < t_2 < t_3$).	60
18	Potentiel pour l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ de Cl_2 en fonction de la distance internucléaire; équation (3.1) (trait plein); Peyerimhoff et al. [61] (cercle).	63
19	Populations vibrationnelles à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0$, $M_J = 0$, $J = 0$, $J = 10$ et $J = 20$	78
20	$\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0$, $M_J = 0$, $J = 0$ (triangle) ; $J = 10$ (carré) ; $J = 20$ (cercle).	79

21	Populations rotationnelles pour $v_g=22$ à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0, M_J = 0, J = 10$. . .	81
22	Populations vibrationnelles à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0, J = 10, M_J = 0, M_J = 5$ et $M_J = 10$. 84	84
23	$\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0, J = 10, M_J = 0$ (carré) ; $M_J = 5$ (cercle) ; $M_J = 10$ (triangle).	86
24	Norme dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0, J = 10, M_J = 0$ (trait continu) ; $M_J = 5$ (tiret) ; $M_J = 10$ (pointillé).	87

LISTE DES TABLEAUX

1	Description des systèmes à trois niveaux étudiés.	8
2	Données spectroscopiques pour les surfaces $X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Sigma_u^+$ de la molécule d'hydrogène [43].	14
3	Moments de transition (u.a.) pour les trois cas étudiés.	15
4	Paramètres des impulsions lasers utilisées pour le cas 1 ($\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$).	34
5	Paramètres des impulsions lasers utilisées pour les cas 2 et 3 ($\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$).	43
6	Populations finales en fonction de Δt pour le cas 1. Les paramètres des impulsions lasers utilisées sont à la ligne 1 du tableau 4 et le nombre d'itérations est égale à 3.	53
7	Populations finales en fonction du nombre d'itérations (n_{it}) pour le cas 1. Les paramètres des impulsions lasers utilisées sont à la ligne 1 du tableau 4 et $\Delta t=2,42 \times 10^{-5} \text{ fs}$	53

INTRODUCTION

Depuis l'invention du laser en 1959, cette technologie optique n'a jamais cessé d'évoluer. Au milieu des années 80, Mourou et al. [1] ont développé une technique permettant l'amplification des impulsions lasers au régime du mJ. Puis, au début des années 90, Weiner et al. [2] ont mis au point des appareils permettant la modulation de l'enveloppe et de la phase temporelle relative des impulsions lasers. Combinant ces différentes techniques, le laser est maintenant un outil de travail fort précis pour différentes applications scientifiques. Par exemple, il offre à la biologie, la chimie ou encore la physique un outil de contrôle des différents degrés de liberté de mouvement, soient les translations, les rotations et les vibrations. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux rotations et aux vibrations.

Depuis le début des années 1990, plusieurs expériences ont démontré que les fragments obtenus, lors d'ionisation dissociative de molécules diatomiques, ont une distribution angulaire orientée selon l'axe de polarisation du champ laser. À ce phénomène constamment observé, deux explications ont été données [3]. La première, purement géométrique, prédit que le taux d'ionisation est d'autant plus élevé que l'angle entre la molécule et l'axe de polarisation du champ laser est faible. La seconde suppose que la molécule s'aligne selon l'axe de la polarisation du champ laser avant la dissociation. Cependant, différents résultats expérimentaux montrent que l'une ou l'autre des deux explications est valable selon les conditions expérimentales [4, 5]. Par contre, il reste encore difficile de calculer la quantité de molécules préalignées lors de ces expériences. Récemment, un schéma expérimental a été proposé pour accomplir cette quantification [6]. Il est basé sur l'observation suivante : en régime tunnel, le taux d'ionisation est d'autant plus important que la molécule est alignée selon l'axe de polarisation du champ laser [5]. Par exemple, discutons du cas de la molécule H_2^+ due à sa simplicité. Lorsqu'il y a ionisation perpen-

diculaire, deux protons retiennent l'électron. Dans le cas parallèle, une fois que l'électron est sorti de la région entre les deux protons, l'électron ne voit qu'un proton, ce qui rend plus facile l'ionisation. Ceci est un effet d'écrantage. Ainsi, afin de calculer le degré de préalignement, on évalue les taux d'ionisation obtenus dans le cas où la polarisation du champ laser est linéaire et dans le cas où celle-ci est circulaire. Si les deux signaux sont égaux, on en déduit qu'il n'y a pas de préalignement. Lorsqu'il y a un préalignement, le signal obtenu lorsque la polarisation est linéaire est plus élevé que lorsque la polarisation est circulaire. En effet, le taux d'ionisation est d'autant plus efficace que la molécule est parallèle à la polarisation du champ laser [5].

Cette capacité à préaligner les molécules lors d'ionisation dissociative a donné naissance à une nouvelle étude : l'alignement des molécules à l'aide de champ laser non-résonant dont l'intensité est inférieure à l'intensité nécessaire à l'ionisation [7]. Parmi les différents travaux sur cet alignement, les études théoriques de Friedrich et al. [8, 9, 10] sont d'une très grande importance. Ils ont clairement démontré que lors de leur exposition à un champ laser, les molécules diatomiques subissent un torque les forçant à s'aligner dans la direction de polarisation du champ. Ceci est dû au fait que la composante parallèle de la polarisabilité moléculaire est supérieure à la composante perpendiculaire. En moyennant le champ électrique sur une période optique et en considérant un rotateur rigide, ils ont pu résoudre l'hamiltonien total du système de façon analytique et obtenir les valeurs et fonctions propres (nommées états *pendulaires* du système). Ainsi, en calculant la valeur moyenne de $\cos^2 \theta$, ils ont pu définir le degré d'alignement: soit $1/3$ pour un état isotrope et 1 pour un alignement complet. Dans ces travaux précédents, Friedrich considèrent l'adiabaticité de l'impulsion laser face à l'échelle de temps des rotations, c'est à dire que le temps d'allumage du champ laser est supérieur à la période fondamentale de rotation. En effet, leurs travaux récents ont montré que des effets non-adiabatiques dus à des temps d'allumage inférieurs à la période rotationnelle diminuent l'efficacité de l'alignement [11] et crée une superposition d'états rotationnels après passage de l'impulsion laser [12].

Seideman [13] a démontré récemment qu'il est possible d'utiliser cette superposition pour obtenir un réalignement de la molécule par récurrence.

D'autres travaux théoriques récents où une étude complète du système ro-vibrationnel est réalisée ont confirmé les travaux de Friedrich et al. en validant l'approximation du rotateur rigide [14]. D'un point de vue expérimental, les résultats obtenus récemment [15, 16] sont en accord avec ces différentes études théoriques et montrent l'importance des différents paramètres expérimentaux sur la qualité de l'alignement obtenue. Dans toutes les études présentées précédemment, la polarisation du champ laser a été choisie linéaire, ce qui permet un alignement efficace des molécules linéaires. Par contre, dans le cas de l'alignement des molécules non-linéaires, une telle polarisation n'est pas adaptée. Récemment, Stapelfeldt et al. [17] sont parvenus à aligner une molécule plane en utilisant un champ de polarisation elliptique.

Ce nouveau phénomène physique d'alignement des molécules selon l'axe de polarisation du champ laser a ouvert de nouvelles perspectives de recherche. En effet, cela suscite un intérêt spectroscopique. Cela permet de simplifier l'interprétation des spectres photoélectroniques [18], ou encore d'augmenter l'intensité des raies spectrales Raman [19]. Dans les processus de photodissociation, cet alignement permet de pouvoir effectuer un choix entre deux canaux de dissociation qui sont de même énergie mais ayant des fragments atomiques différents [20]. En plus d'être fort utile en spectroscopie, l'alignement des molécules ouvrent de nouveaux horizons en ce qui a trait à la manipulation des molécules. Par exemple, Corkum et al. [21] ont proposé un nouveau schéma de dissociation utilisant l'alignement. Ce schéma consiste à tout d'abord aligner la molécule selon l'axe de polarisation du champ laser total. Puis en appliquant une rotation croissante à l'axe de polarisation, ils induisent la même rotation à la molécule piégée. La vitesse de rotation est alors augmentée jusqu'à ce que la molécule soit dissociée sous l'effet de la force centrifuge. Ce schéma de dissociation a été expérimentalement réalisé par l'équipe

de Villeneuve et al. [22]. Quantiquement, le schéma de dissociation consiste en une série de transition Raman avec comme règle de sélection $\Delta J=+2 : \Delta M_J=+2$.

Précédemment, la dissociation de la molécule s'est fait en escaladant l'échelle des niveaux rotationnels au dessus de la barrière de dissociation. En analogie à ceci, Bandrauk et al. [23, 24] ont démontré que l'on pouvait dissocier la molécule en escaladant l'échelle vibrationnelle. La technique proposée consiste à synchroniser la fréquence d'un laser infrarouge à l'anharmonicité du potentiel de HF de manière à dissocier la molécule par une série de transitions $\Delta v = +1$. De plus, des simulations numériques ont démontré pour le cas de HCN que cette méthode permettait d'exciter la vibration CH plutôt que la vibration CN [25]. Ce problème peut-être réduit à une série de système à deux niveaux couplés à un laser chirpé (à fréquence modulable) [26]. Cette technique expérimentale a d'ailleurs été utilisée pour effectuer le transfert des populations vibrationnelles pour la molécule de NO [27] et pour l'élongation CO de la molécule de $W(CO)_6$ en phase liquide [28]. Dans les transferts de populations vibrationnelles pour la molécule de NO, les auteurs ont remarqué des interférences dues aux rotations [29]. En analogie à ces interférences rotationnelles, il peut y en avoir dans le cas d'un système à trois niveaux pour l'atome de Rubidium [30, 31, 32]. Les interférences proviennent de la différence de phase entre différents chemins quantiques qui permettent tous le transfert des populations du niveau initial vers le niveau final.

Pour les molécules diatomiques symétriques, l'absence de moment dipolaire permanent nous incite à considérer le dipôle induit pour coupler deux états vibrationnels. Ce couplage est réalisé en synchronisant la différence de fréquence entre deux impulsions lasers à la différence d'énergie entre l'état vibrationnel initial et final. Afin d'effectuer le transfert de populations vibrationnelles pour les molécules diatomiques symétriques, deux schémas ont été proposés ². Dans ces deux schémas, un laser effectue l'absorption, il s'agit de

²Ces méthodes peuvent être aussi utilisées pour les molécules diatomiques non-symétriques

l'impulsion laser "*pompe*", et l'autre est utilisé pour l'émission stimulée, elle est nommée "*Stokes*". Il y a donc un processus Raman stimulé. La première méthode, nommée STIRAP ("Stimulated Raman Adiabatic Passage"), utilise la quasi résonance à un photon des deux impulsions lasers. Ceux-ci sont envoyés de façon contre intuitive dans le temps, soit le "*Stokes*" en premier et le "*pompe*" en deuxième. Ainsi, le recouvrement temporel entre les deux impulsions assure l'efficacité du processus [33], ce qui a été démontré pour NO [34]. La seconde méthode quant à elle ressemble beaucoup plus à celle développée pour les diatomiques non-symétriques en IR. Complètement non-résonante, elle consiste à moduler la différence de fréquence entre le "*pompe*" et le "*Stokes*" à l'anharmonicité du potentiel de la molécule diatomique choisie, ce qui permet l'inversion des populations par une série de transition $\Delta v = +1$ [35, 36]. Ce problème se réduit à une série de système à trois niveaux couplés par deux lasers à fréquence chirpée [37].

Ces différentes techniques offrent la possibilité d'influencer la réactivité chimique. Par exemple, des études cinétiques démontrent que les molécules d'oxygène qui sont dans des états vibrationnels excités sont des réactifs clefs dans la production d'ozone en haute atmosphère [38, 39]. Ainsi, avec les différentes techniques présentées auparavant, cette cinétique pourrait-être étudié en laboratoire. Dans le même ordre d'idée, il a été démontré que les molécules de NO sont beaucoup plus réactives sur une surface métallique lorsqu'elles ont subi une excitation vibrationnelle par STIRAP [40], ce qui ouvre de nouvelles avenues dans l'étude des surfaces.

Dans la première partie de ce mémoire, nous étudierons un système à trois niveaux vibrationnels dans lequel nous calculons le transfert des populations du niveau initial au niveau final en utilisant deux chemins quantiques possibles, soit le cas résonant et non-résonant. Par le contrôle des impulsions lasers, nous démontrerons la possibilité de contrôler les interférences entre ces deux chemins. Un modèle analytique basé sur la représentation habillée de photons et sur la théorie de Landau-Zener sera développé pour

expliquer l'origine de ces interférences et l'efficacité de ces transferts de populations.

En deuxième partie, nous présenterons tout d'abord le modèle utilisé pour la simulation numérique des transferts de populations vibrationnelles pour la molécule de chlore. Par la résolution tri-dimensionnelle de l'équation de Schrödinger, nous montrerons de plus la possibilité d'*aligner* des états vibrationnels excités selon l'axe de polarisation du champ laser total.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DU SYSTÈME À TROIS NIVEAUX

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter le système à trois niveaux vibrationnels étudié. Nous allons présenter l'hamiltonien ainsi que la base considérée pour décrire sa fonction d'onde. Par la suite, nous décrirons la méthode numérique utilisée pour calculer les coefficients dépendants du temps décrivant notre système. La simplification de ce problème en un système à trois niveaux nous permettra de développer un modèle analytique. Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de Landau-Zener et la représentation habillée de photons qui serviront à l'élaboration de ce modèle. La théorie de Landau-Zener nous permettra de prévoir l'efficacité des transitions radiatives tandis que la représentation habillée de photons permettra d'évaluer les différences de phase entre les différents chemins quantiques disponibles pour effectuer le transfert de populations de l'état initial vers l'état final.

1.1 Système étudié

La molécule choisie pour les simulations numériques du système à trois niveaux est la molécule d'hydrogène (H_2). Cette molécule étant symétrique, elle ne possède pas de moment dipolaire permanent. Nous devons donc utiliser un état électronique excité pour coupler deux niveaux vibrationnels sur un même état électronique. Ceci sera réalisé par l'utilisation d'un champ laser total possédant deux impulsions n'ayant pas la même fréquence. Ces fréquences sont nommées "*pompe*" et "*Stokes*". La fréquence "*pompe*" permet le couplage entre l'état initial et l'état intermédiaire par l'absorption d'un photon tandis que la fréquence "*Stokes*" couple l'état intermédiaire et le final par l'émission

Tableau 1: Description des systèmes à trois niveaux étudiés.

Cas	E_1	E_3	E_2
1.	$ g, v=0, J=0, M_J=0\rangle$	$ u, v=5, J=1, M_J=0\rangle$	$ g, v=12, J=2, M_J=0\rangle$
2.	$ g, v=0, J=1, M_J=0\rangle$	$ u, v=5, J=2, M_J=0\rangle$	$ g, v=12, J=3, M_J=0\rangle$
3.	$ g, v=0, J=1, M_J=\pm 1\rangle$	$ u, v=5, J=2, M_J=\pm 1\rangle$	$ g, v=12, J=3, M_J=\pm 1\rangle$

stimulée d'un photon. Dans notre cas, nous utilisons un couplage résonant entre l'état fondamental et l'état électronique excité $B^1\Sigma_u^+$ par le moment dipolaire électronique [41]. Ceci est différent des travaux antérieurs qui utilisaient le dipôle induit (non-résonant) [35, 36]. Les niveaux vibrationnels considérés sont $v_g = 0$ et $v_g = 12$ pour l'état fondamental et $v_u = 5$ pour l'état excité. Ce choix sera expliqué plus loin dans le document. Trois cas seront étudiés pour ce système à trois niveaux vibrationnels, ils sont présentés dans le tableau 1, où g est l'état $X^1\Sigma_g^+$ et u l'état $B^1\Sigma_u^+$. Le niveau E_1 correspond à l'état initial du système. Le cas 1 est choisi pour l'hydrogène para et les cas 2 et 3 sont choisis pour l'hydrogène ortho ¹. L'impulsion "pompe" couple le niveau initial ($v_g = 0$) au niveau intermédiaire ($v_u = 5$) alors que l'impulsion "Stokes" couple le niveau intermédiaire au niveau final ($v_g = 12$) (voir la figure 1).

Les deux impulsions sont de polarisation linéaire et pointent dans la même direction. Ainsi, par la modulation des fréquences de ces deux impulsions, il est possible de transférer des populations du niveau initial vers le niveau final. Selon la modulation de la fréquence et de l'enveloppe de ces deux impulsions, deux chemins quantiques peuvent interférer et nuire au transfert des populations du niveau initial vers le niveau final. Ceci est présenté à travers les résultats des simulations numériques de l'équation de Schrödinger dépendante du temps et compris par le modèle analytique.

¹L'hydrogène a deux possibilités de spin nucléaire, soit 0 pour le para et 1 pour l'ortho.

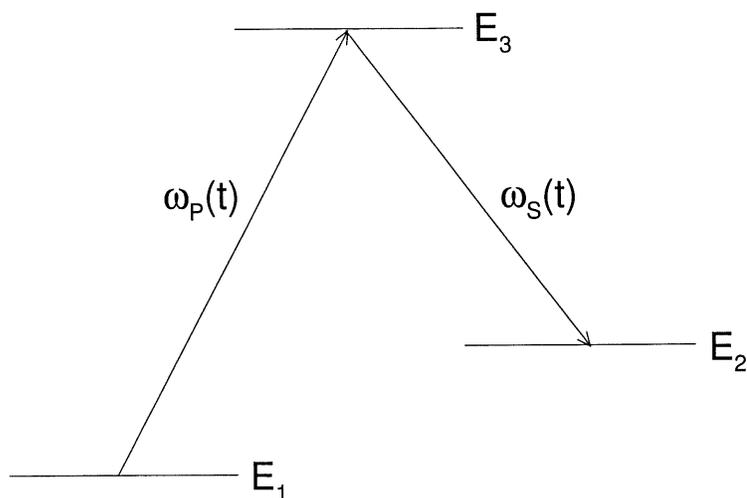


Figure 1: Schéma du système à trois niveaux étudié: $\omega_P(t)$ et $\omega_S(t)$ sont les fréquences des impulsions "pompe" et "Stokes".

1.2 Hamiltonien et fonction d'onde

Le système est décrit par un problème constitué de deux surfaces électroniques couplées par un moment dipolaire [35, 36]. Ces deux surfaces sont les potentiels moléculaires pour l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ et l'état $B^1\Sigma_u^+$. L'hamiltonien indépendant du temps pour les surfaces, dans la représentation Born-Oppenheimer, s'écrit de la manière suivante :

$$\mathcal{H}(R, \theta, \phi, \chi) = \mathcal{T}_N(R) + \mathcal{H}_{ROT}(R, \theta, \phi, \chi) + V_{g/u}(R), \quad (1.1)$$

où $\mathcal{T}_N(R)$ et $\mathcal{H}_{ROT}(R, \theta, \phi, \chi)$ sont les opérateurs cinétiques de vibration et de rotation, et $V_{g/u}(R)$ sont les potentiel moléculaires. Ce potentiel dépend de l'état électronique, soit $V_g(R)$ pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ et $V_u(R)$ pour l'état $X^1\Sigma_u^+$. Dans l'équation précédente, nous voyons que l'hamiltonien total dépend de quatre coordonnées. La coordonnée R est la distance internucléaire. Les angles θ , ϕ et χ (angles d'Euler) permettent de positionner la molécule dans l'espace selon un axe de référence. Considérant une molécule diatomique, seuls deux angles seront nécessaires pour décrire sa position dans l'espace. Ainsi, nous

conservons les angles θ et ϕ et nous posons $\chi = 0$ [42] (nous omettrons cette angle dans la suite de ce chapitre). Comme la polarisation de notre champ laser est linéaire, nous utiliserons l'axe de polarisation comme référence pour positionner la molécule dans l'espace. Cet axe de référence est aussi choisi pour la quantification du vecteur \vec{J} , soit l'axe Z du laboratoire [42]. Ainsi, nous repérons la molécule par rapport à l'axe de polarisation du champ laser par l'angle polaire θ et l'angle azimutal ϕ .

En présence d'un champ laser, les deux états électroniques nommés auparavant vont se superposer en raison de leur couplage dipolaire [41]. L'hamiltonien qui décrit cette interaction est défini comme suit :

$$\mathcal{H}_{int}(R, \theta, t) = -\mu_{g \rightarrow u}(R)\mathcal{E}(t) \cos \theta, \quad (1.2)$$

où $\mu_{g \rightarrow u}(R)$ est le moment dipolaire électronique entre l'état X et B dépendant de la distance internucléaire (R), θ représente l'angle entre l'axe de la molécule et la polarisation du champ laser et $\mathcal{E}(t)$ est le champ laser total contenant les impulsions lasers "pompe" et "Stokes". Sous forme matricielle, l'équation dépendante du temps décrivant l'évolution temporelle de ce système est alors de la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_g \\ \Psi_u \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_g & \mathcal{H}_{int} \\ \mathcal{H}_{int} & \mathcal{H}_u \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_g \\ \Psi_u \end{bmatrix}, \quad (1.3)$$

où H_g et H_u sont les hamiltoniens indépendants du temps décrivant les états g et u (voir l'équation (1.1)) et H_{int} est le terme d'interaction (voir l'équation (1.2)). La résolution de cette équation matricielle passe par le calcul de l'évolution du paquet d'onde total décrit par la superposition de Ψ_g et Ψ_u . Deux approches différentes sont alors possibles pour résoudre l'équation (1.3). La première consiste à définir une grille radiale et angulaire [14]. Quant à la seconde, que nous utiliserons, elle consiste à décrire la partie angulaire par les harmoniques sphériques $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$ [24] et la partie radiale par des fonctions vibrationnelles.

Par exemple, Ψ_g et Ψ_u peuvent être développées sur la base des harmoniques sphériques $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$ qui sont des fonctions angulaires adéquates pour les états $^1\Sigma$ [42] :

$$\Psi_g(R, \theta, \phi, t) = \sum_J \sum_{M_J} \frac{\Phi_{g,J,M_J}(R, t)}{R} Y_J^{M_J}(\theta, \phi), \quad (1.4)$$

$$\Psi_u(R, \theta, \phi, t) = \sum_{J'} \sum_{M_{J'}} \frac{\Phi_{u,J',M_{J'}}(R, t)}{R} Y_{J'}^{M_{J'}}(\theta, \phi). \quad (1.5)$$

Dans les équations précédentes, M_J est la valeur de la projection du vecteur \vec{J} sur l'axe Z du laboratoire défini comme l'axe de polarisation du champ laser totale. Les fonctions $\Phi(R, t)$ sont les fonctions d'ondes nucléaires (liées et continues) que nous obtiendrons par la résolution de l'équation (1.3). Nous allons alors calculer les éléments matriciels nécessaires à la résolution de cette équation, et qui correspondent à la valeur moyenne de l'hamiltonien sur les harmoniques sphériques $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$.

Étant donné que l'opérateur cinétique de vibration ($\mathcal{T}_N(R)$) et les potentiels internucléaires g et u ($V_{g/u}(R)$) sont indépendants des coordonnées angulaires, les éléments matriciels associés sont $\mathcal{T}_N(R)\delta_{JJ'}$ et $V_{g/u}(R)\delta_{JJ'}$. Par contre, l'opérateur cinétique de rotation dépend des coordonnées angulaires. Pour les états $^1\Sigma$, il s'écrit [42] :

$$\mathcal{H}_{ROT}(R, \theta, \phi) = \frac{\hbar^2 \hat{J}^2}{2\mu_{H_2} R^2}, \quad (1.6)$$

où μ_{H_2} est la masse réduite ($\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_H}{2}$) de la molécule d'hydrogène. L'opérateur \hat{J}^2 possède les valeurs propres suivantes :

$$\hat{J}^2 Y_J^{M_J}(\theta, \phi) = J(J+1) Y_J^{M_J}(\theta, \phi). \quad (1.7)$$

Nous obtenons pour l'opérateur cinétique de rotation les éléments matriciels suivants :

$$E_J^{1\Sigma}(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu_{H_2} R^2} J(J+1). \quad (1.8)$$

En insérant ce résultat dans l'équation (1.1), nous obtenons l'hamiltonien indépendant du temps suivant pour l'états g et u :

$$\mathcal{H}_J(R) = [\mathcal{T}_N(R) + V_{g/u}(R) + E_J^{1\Sigma}(R)] \delta_{JJ'}, \quad (1.9)$$

Quant à l'hamiltonien d'interaction défini dans l'équation (1.2), la partie angulaire est calculé analytiquement à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [42]. Ces termes angulaires sont calculés à l'annexe A, voir la section A.1 et sont égaux à :

$$\mathcal{C}_{\pm 1}^{\Sigma}(J, M_J) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} Y_{J\pm 1}^{M_J*}(\theta, \phi) \cos \theta Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta = \left[\frac{\left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2}{4 \left(J \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)^2 - 1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.10)$$

Le coefficient $\mathcal{C}_x^{\Sigma}(J, M_J)$ décrit les branches R lorsque $x = +1$ et les branches P lorsque $x = -1$ pour les transitions radiatives entre des niveaux rotationnels d'états électroniques de type $^1\Sigma$ (J et M_J décrivent l'état initial du système). Deux conclusions importantes sont apportées par le calcul de ces coefficients de Clebsch-Gordan. Dans un premier temps, la valeur de M_J ne change pas lorsque la polarisation du champ laser est linéaire, ce qui rend inutile la sommation sur ces termes dans les équations (1.4) et (1.5). En effet, un champ laser de polarisation linéaire ne couple pas les M_J différents. En second lieu, la parité des J sur les surfaces g et u est conditionnée selon la parité de l'état initial g . Lorsque cet état initial est caractérisé par un J pair, ceux sont donc les J pairs qui sont peuplés sur l'état g et ceux sont les J impairs sur l'état u . L'inverse se produit lorsque la condition initiale est caractérisée par un J impair. Ceci provient de la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ pour les transitions radiatives entre les deux surfaces. Lors du calcul de ces coefficients et de l'énergie rotationnelle, voir l'équation (1.8), la matrice présente dans l'équation (1.3) augmente en dimension. En effet, cette dernière est dépendante du nombre d'états rotationnels pris en compte dans le développement des fonctions Ψ_g et Ψ_u sur la base des harmoniques sphériques $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$. L'équation (1.3) peut donc s'écrire ainsi :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \frac{\Phi_{g/u, J, M_J}(R, t)}{R} &= \left[\mathcal{T}_N(R) + E_J^{1\Sigma}(R) + V_{g/u}(R) \right] \frac{\Phi_{g/u, J, M_J}(R, t)}{R} \\ &- \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) \left[\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}(J, M_J) \frac{\Phi_{u/g, J+1, M_J}(R, t)}{R} \right] \\ &- \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) \left[\mathcal{C}_{-1}^{\Sigma}(J, M_J) \frac{\Phi_{u/g, J-1, M_J}(R, t)}{R} \right]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

L'opérateur cinétique de vibration s'écrivant comme suit :

$$\mathcal{T}_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{H_2}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right), \quad (1.12)$$

l'application de celui-ci sur les fonctions $\frac{\Phi_{g/u,J,M_J}(R,t)}{R}$ se réduit à l'équation suivante :

$$\mathcal{T}_N(R) \frac{\Phi_{g/u,J,M_J}(R,t)}{R} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{H_2}} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{g/u,J,M_J}(R,t). \quad (1.13)$$

Nous nous proposons maintenant de développer les fonctions radiales des équations (1.4) et (1.5) sur la base des fonctions vibrationnelles, soit :

$$\Phi_{g/u,J,M_J}(R,t) = \sum_v a_{g/u,v,J,M_J}(t) \psi_{g/u,v,J}(R). \quad (1.14)$$

Les fonctions $\psi_{g/u,v,J}(R)$ sont les fonctions d'ondes ro-vibrationnelles radiales. Par ce développement sur ces fonctions, la résolution de l'équation (1.3) reviendra à faire l'évolution temporelle des amplitudes de probabilité des niveaux ro-vibrationnels ($a_{g/u,v,J,M_J}(t)$). Nous allons alors calculer les éléments matriciels nécessaires à la résolution de cette équation, et qui correspondent à la valeur moyenne de l'hamiltonien sur les fonctions vibrationnelles. Les éléments diagonaux s'effectue par calcul des énergies ro-vibrationnelles tandis que les éléments non-diagonaux sont les moments de transition incluant les facteurs de Franck-Condon (terme matriciel radial de l'hamiltonien d'interaction). Les énergies ro-vibrationnelles peuvent-être calculé par la résolution de l'équation suivante :

$$E_{g/u,v,J} = \int_0^\infty \psi_{g/u,v,J}(R)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{H_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_J^{\Sigma}(R) + V_{g/u}(R) \right] \psi_{g/u,v,J}(R) dR. \quad (1.15)$$

Nous allons omettre ce calcul et nous approximos les énergies ro-vibrationnelles par l'équation suivante :

$$E_{g/u,v,J} \simeq \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 + T_e, \quad (1.16)$$

où

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (1.17)$$

Tableau 2: Données spectroscopiques pour les surfaces $X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Sigma_u^+$ de la molécule d'hydrogène [43].

Constantes	$X^1\Sigma_g^+$ (cm^{-1})	$B^1\Sigma_u^+$ (cm^{-1})
ω_e	4401,213	1358,09
$\omega_e x_e$	121,336	20,888
B_e	60,853	20,0154
α_e	3,0622	1,1845
$D_e(\times 10^{-2})$	4,71	1,625
T_e	0	91700

Les constantes (ω_e , $\omega_e x_e$, D_e , T_e et B_e) des deux dernières équations proviennent des données spectroscopiques de Herzberg [43] et sont présentées dans le tableau 2. Ainsi, nous pouvons calculer les énergies des niveaux pour les trois cas étudiés.

Pour le calcul des moments de transition incluant les facteurs de Franck-Condon, nous faisons l'approximation selon laquelle l'élément rotationnel J est négligeable ². Ainsi, nous obtenons l'équation suivante pour le calcul des moments moyennés sur les vibrations :

$$\mathcal{F}(v_g \rightarrow v'_u) = \int_0^\infty \psi_{v'_u}(R) \mu_{g \rightarrow u}(R) \psi_{v_g}(R) dR. \quad (1.18)$$

Les fonctions d'ondes vibrationnelles utilisées pour réaliser ce calcul sont les fonctions propres des potentiels de Morse calculées à l'aide des données spectroscopiques de Herzberg [43], voir le tableau 2 ³. Les moments de transition pour les trois cas étudiés sont donnés

²Cette approximation est légitime dû au fait des petits J choisis pour nos simulations numériques qui donnent un couplage de Coriolis très faible, ce qui déforme très peu les fonctions d'onde vibrationnelles en fonction du nombre J .

³Ces fonctions propres et les moments de transition ont été calculés par un programme mis à ma disposition par le Dr. Chelkowski de l'Université de Sherbrooke selon les références [35] et [36].

Tableau 3: Moments de transition (u.a.) pour les trois cas étudiés.

$\mathcal{F}(0_g \rightarrow 5_u)$	$\mathcal{F}(5_u \rightarrow 12_g)$
0.405523	0.838634

dans le tableau 3.

Le calcul analytique de la partie angulaire et radiale de l'hamiltonien (calcul des coefficients de Clebsch-Gordan, des énergies ro-vibrationnelles et des facteurs de Franck-Condon), permet de réduire l'équation de Schrödinger dépendante du temps à l'évolution temporelle des amplitudes de probabilité $a_{g/u,v,J,M_J}(t)$, soit l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = \mathcal{H}(t)A(t). \quad (1.19)$$

Dans l'équation précédente, $A(t)$ est le vecteur décrivant les amplitudes de probabilité et $\mathcal{H}(t)$ est l'hamiltonien d'ordre $v_g * J_g + v_u * J_u$, où $v_{g/u}$ et $J_{g/u}$ sont le nombre d'états vibrationnels et rotationnels considérés lors du développement de la fonction d'onde totale pour l'état g et u , voir les équations (1.4), (1.5) et (1.14). Dans notre cas, nous considérons un système à trois niveaux; l'équation (1.3) se réduit à :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ a_3(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & V_{13}(t) \\ 0 & E_2 & V_{23}(t) \\ V_{13}(t) & V_{23}(t) & E_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ a_3(t) \end{bmatrix}, \quad (1.20)$$

où $a_i(t)$ sont les coefficients de décomposition de la fonction d'onde totale sur les fonctions de bases et E_i sont les énergies relatives aux trois cas énumérés au début de ce chapitre. $V_{13}(t)$ et $V_{23}(t)$ sont les éléments de couplage radiatif entre les différents niveaux, soit pour le premier cas :

$$V_{13}(t) = -\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}(0,0)\mathcal{F}(0_g \rightarrow 5_u)\mathcal{E}(t), \quad (1.21)$$

$$V_{23}(t) = -\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}(1,0)\mathcal{F}(5_u \rightarrow 12_g)\mathcal{E}(t), \quad (1.22)$$

et les deux derniers cas :

$$V_{13}(t) = -\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}(1, 0 : \pm 1)\mathcal{F}(0_g \rightarrow 5_u)\mathcal{E}(t), \quad (1.23)$$

$$V_{23}(t) = -\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}(2, 0 : \pm 1)\mathcal{F}(5_u \rightarrow 12_g)\mathcal{E}(t). \quad (1.24)$$

Dans les équations précédentes, seul le champ électrique est dépendant du temps. Les coefficients $\mathcal{C}_{+1}^{\Sigma}$ sont les termes angulaires associés aux transitions radiatives (voir l'équation (1.10)) et les coefficients \mathcal{F} sont les moments de transition avec les facteurs de Franck-Condon (voir l'équation (1.18)). Pour le système à N niveaux, étudié uniquement pour le cas 1, quelques états rotationnels sont ajoutés pour chacun des niveaux vibrationnels. Nous y ajoutons les états pairs de $J = 2$ à $J = 10$ pour les niveaux $v_g = 0$ et $v_g = 12$, les états impairs $J = 1$ à $J = 9$ pour le niveau $v_u = 5$, rendant la matrice de l'équation (1.20) d'ordre 17. Par le calcul analytique des termes angulaires et radiaux, nous avons donc à calculer l'évolution temporelle des amplitudes de probabilités.

1.3 Évolution temporelle des amplitudes de probabilité

En réduisant les problèmes de dynamique d'interaction laser-molécule à l'évolution temporelle des amplitudes de probabilité, le système d'équations différentielles à résoudre a comme seule variable le temps t . Cependant, cette façon de faire est impossible lorsque le nombre d'états considéré devient trop grand, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'ordre de la matrice.

Les conditions initiales pour résoudre l'équation (1.20) sont $a_1(t = 0) = (1.0, 0.0)$ et $a_{i \neq 1} = (0.0, 0.0)$, soit $(a, b) = a + ib$. La méthode numérique utilisée pour faire la résolution de l'équation (1.20) est la méthode dite du "méthode implicite par étapes multiples" [44]. Son principe est le suivant :

Étape 1 Nous calculons $a_i(t + \Delta t)$ à l'aide de l'équation suivante :

$$a_i(t + \Delta t) = a_i(t) + \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} \Delta t. \quad (1.25)$$

Étape 2 Utilisant les amplitudes de probabilité obtenues lors de l'étape 1, nous calculons $\frac{\partial a_i(t+\Delta t)}{\partial t}$ à l'aide de l'équation (1.20).

Étape 3 Nous recalculons $a_i(t+\Delta t)$ à l'aide de l'équation suivante (ceci permet d'augmenter la précision du calcul ⁴) :

$$a_i(t + \Delta t) = a_i(t) + \left(\frac{\partial a_i(t)}{\partial t} + \frac{\partial a_i(t + \Delta t)}{\partial t} \right) \frac{\Delta t}{2}. \quad (1.26)$$

Pour augmenter la précision de cette méthode numérique, nous itérons les étapes 2 et 3. Le nombre d'itérations nécessaires à la qualité des résultats sera déterminé par des études de convergence. Ceci sera présenté au chapitre 2. Comme la probabilité est égale au module carré de l'amplitude de probabilité, nous pouvons suivre temporellement l'évolution des probabilités en présence du champ laser. Du fait du caractère hermitique de la matrice présentée dans l'équation (1.20), la norme doit-être conservée. Pour ce qui est du pas en temps utilisé, celui-ci a été soumis à des tests de convergence afin de s'assurer de la précision des résultats. Comme pour le nombre d'itérations, les résultats de ces tests seront présentés au chapitre 2. Maintenant que les équations à résoudre ont été présentées, nous allons décrire le champ laser utilisé.

1.4 Description du champ laser

Les impulsions lasers choisies pour les simulations sont définies comme suit :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}^o [f_P(t) \sin(\phi_P(t)) + f_S(t) \sin(\phi_S(t))], \quad (1.27)$$

⁴Le même parallèle existe lors du calcul d'aire sous une fonction, soit la méthode du trapèze.

où \mathcal{E}^o est l'amplitude maximale reliée à l'intensité par la relation suivante :

$$I = \frac{c(\mathcal{E}^o)^2}{8\pi}. \quad (1.28)$$

L'unité de l'intensité (I) est le W/cm^2 . Une intensité de $3,50945 \times 10^{16} \text{ W}/\text{cm}^2$ correspond a un champ électrique de $5,14 \times 10^9 \text{ V}/\text{cm}$ et correspond a 1 u.a. 1 u.a. d'énergie correspond a 27.21 eV et 1 eV est équivalent a $8065,5 \text{ cm}^{-1}$.

$f_{P,S}(t)$ sont les enveloppes des impulsions "pompe" et "Stokes" et $\phi_{P,S}(t)$ sont les phases temporelles de celles-ci. La fréquence des impulsions étant modulée dans le temps ("chirp"), des termes temporels, au minimum d'ordre 2, doivent être ajoutés à la phase, soient :

$$\phi_P(t) = (\omega_{13} - \Delta_P) t + 0.5\beta_P t^2 \quad (1.29)$$

et

$$\phi_S(t) = (\omega_{23} + \Delta_S) t - 0.5\beta_S t^2. \quad (1.30)$$

La fréquence instantanée de chacune des impulsions du champ laser totale est définie comme la dérivée première en temps de la phase temporelle, soient :

$$\omega_P(t) = \frac{d}{dt}\phi_P(t) = (\omega_{13} - \Delta_P) + \beta_P t \quad (1.31)$$

et

$$\omega_S(t) = \frac{d}{dt}\phi_S(t) = (\omega_{23} + \Delta_S) - \beta_S t. \quad (1.32)$$

Les constantes $\beta_{P,S}$ sont les taux de modulation de la fréquence des lasers "pompe" et "Stokes". Ce taux de modulation peut-être vu comme la vitesse à laquelle nous varions la fréquence dans l'espace temporelle. Pour fabriquer un "chirp", plusieurs techniques sont disponibles [2, 45, 46]. Malgré les différences qui existent entre ces techniques, celles-ci reposent sur un même principe. Une impulsion laser est décrite par une fonction temporelle et une fonction dans l'espace des fréquences. Ces deux fonctions sont reliées par la transformée de Fourier. La modulation de la phase dans l'espace des fréquences

permet de modifier la fonction dans l'espace temporelle (phase et enveloppe temporelle). Pour notre cas, $\beta_P = \beta_S = \beta$. La valeur de ω_{13} est égale à la différence d'énergie entre le niveau initial et intermédiaire tandis que ω_{23} est égale à la différence d'énergie entre le niveau intermédiaire et final. Quant aux enveloppes, elles s'écrivent comme suient :

$$f_P(t) = \cosh^{-1} [a_P (t - t_C)] \quad (1.33)$$

et

$$f_S(t) = \cosh^{-1} [a_S (t - t_C)]. \quad (1.34)$$

Les constantes $a_{P,S}$ définissent la largeur des enveloppes et la constante t_C est définie comme $\frac{\Delta_P + \Delta_S}{2\beta}$, soit la moitié du temps total que nous nommerons t_P . Connaissant les énergies du système à trois niveaux et le champ laser total, nous allons introduire la notion de représentation habillée de photons.

1.5 Représentation de la molécule habillée de photons

La représentation habillée de photons (atomique ou moléculaire) consiste à considérer l'énergie du système comme la somme de l'énergie des niveaux (atomiques ou moléculaires) et de l'énergie des photons [47]. Ce schéma d'interaction entre le champ laser et la molécule a permis de comprendre quelques phénomènes non-perturbatifs. Par exemple, lors de la dissociation des états vibrationnels de H_2^+ de son état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ via l'état dissociatif $B^2\Sigma_u^+$, le résultat perturbatif donne une distribution angulaire en $\cos^2 \theta$ pour les fragments de dissociation. θ est l'angle entre la molécule et l'axe du champ laser. Cette conclusion perturbative ne permet pas de fragments perpendiculaires. En régime non-perturbatif, cette distribution angulaire change complètement offrant la possibilité d'obtenir des fragments perpendiculaires, et est maintenant dépendante du niveau vibrationnel initial et de la valeur de l'énergie du photon [48, 49]. Cette distribution angulaire a pu être comprise grâce à la représentation habillée de photons.

Dans la représentation habillée à 1 photon, la matrice de l'équation (1.20) se présente comme suit :

$$\begin{bmatrix} E_1 + \omega_P(t) & 0 & \frac{\Omega_{13}(t)}{2} \\ 0 & E_2 + \omega_S(t) & \frac{\Omega_{23}(t)}{2} \\ \frac{\Omega_{13}(t)}{2} & \frac{\Omega_{23}(t)}{2} & E_3 \end{bmatrix}. \quad (1.35)$$

Cette représentation est valide dans l'approximation des ondes tournantes [47]. Cette approximation consiste à négliger les processus qui sont non-résonants, soit par exemple l'absorption du photon "Stokes" et l'émission stimulée par le photon "pompe". Cette approximation est valide lorsque la fréquence de Rabi est inférieure à l'écart d'énergie entre le photon et l'énergie nécessaire à la transition à 1 photon. Par exemple, le photon "Stokes" a une énergie de l'ordre de 50000 cm^{-1} et la différence d'énergie entre le niveau initial et final est de l'ordre de 100000 cm^{-1} . La différence d'énergie entre le photon et l'énergie nécessaire à la résonance à 1 photon est donc de l'ordre de 50000 cm^{-1} . Utilisant l'équation 1.21 et le moment de transition associé au couplage entre le niveau initial et intermédiaire (voir le tableau 3), nous pouvons approximer l'intensité seuil pour que la fréquence de Rabi soit de même ordre que la différence d'énergie (50000 cm^{-1}). L'intensité serait de l'ordre de 10^{16} W/cm^2 . Travaillant a des intensités de l'ordre de 10^{11} W/cm^2 , nous pouvons être assuré que l'approximation des ondes tournantes est valide.

Dans l'équation précédente, nous avons: E_i , les niveaux d'énergies de notre système, $\omega_P(t)$ et $\omega_S(t)$ les fréquences instantanées des impulsions lasers "pompe" et "Stokes" et $\Omega_{13}(t)$ et $\Omega_{23}(t)$ sont les fréquences de Rabi définies par les équation suivantes :

$$\Omega_{13} = \mu_{13} \mathcal{E}^o f_P(t), \quad (1.36)$$

$$\Omega_{23} = \mu_{23} \mathcal{E}^o f_S(t), \quad (1.37)$$

où μ_{ij} sont les termes indépendants du temps des équations (1.21) à (1.24) et \mathcal{E}^o et $f_{P,S}(t)$ sont définis à la section précédente.

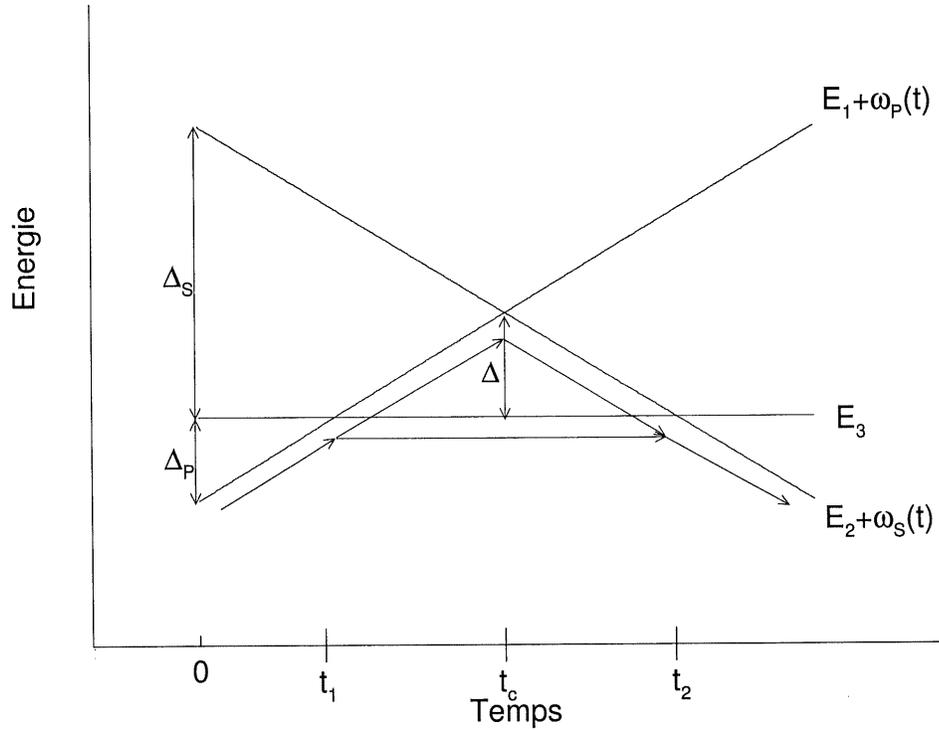


Figure 2: Représentation diabatique des systèmes à trois niveaux étudié.

Deux types de représentation sont possibles pour décrire l'énergie totale du système, soit le cas diabatique ou adiabatique. Dans le premier cas, les énergies sont les éléments diagonaux de la matrice précédente tandis que dans la représentation adiabatique, les énergies sont les valeurs propres obtenues par la diagonalisation de cette matrice. Lors de nos calculs, les valeurs de $\omega_P(t)$ et de $\omega_S(t)$ seront choisies de telle sorte que la représentation diabatique soit semblable à la figure 2. Tout d'abord, nous rappelons qu'à $t = 0$, seul l'état E_1 est peuplé. Sur la figure 2, nous voyons trois croisements. Le premier et le dernier, soit à t_1 et t_2 correspondent respectivement à la résonance à 1 photon entre E_1 et E_3 et entre E_2 et E_3 , soit :

$$E_1 + \omega_P(t_1) = E_3 \quad (1.38)$$

et

$$E_2 + \omega_S(t_2) = E_3. \quad (1.39)$$

À $t = t_c$, nous avons une transition à deux photons non-résonante avec le niveau intermédiaire, soit :

$$E_1 + \omega_P(t_c) = E_2 + \omega_S(t_c) \neq E_3, \quad (1.40)$$

avec :

$$\Delta = \frac{\Delta_S - \Delta_P}{2}, \quad (1.41)$$

$$t_C = \frac{\Delta_S + \Delta_P}{2\beta}, \quad (1.42)$$

où le temps total du pulse (t_P) est le double de t_C . Les interférences observées lors du transfert des populations de E_1 vers E_2 sont dues au fait que deux chemins quantiques sont disponibles pour faire l'inversion de populations (voir la figure 2). Ainsi, les interférences à t_2 dépendent de la différence de phase entre ces deux chemins quantiques (dans la représentation adiabatique). Pour un champ électrique donné, nous pouvons nous servir de la théorie de Landau-Zener pour prévoir l'efficacité des transferts de populations aux trois points de croisement de la figure 2.

1.6 Théorie de Landau-Zener

Nous utiliserons la théorie de Landau-Zener pour prévoir la probabilité de transfert aux trois points de croisement de la figure 2. Aux croisements t_1 et t_2 de cette figure, nous avons des transitions résonantes tandis qu'à t_C , nous avons une transition à deux photons non-résonante.

La théorie de Landau-Zener date des années 1930. Bien que cette théorie porte le nom de Landau et de Zener, celle-ci n'a pas été développée conjointement. À l'origine, Zener [50] a développé une théorie pour expliquer les expériences de Phipps et Stern [51] tandis que

Landau a développé un modèle permettant de comprendre les processus de prédissociation [52, 53].

Dans les années 1930, les expériences de Stern-Gerlach ont motivé l'étude des systèmes à deux niveaux. Dans une expérience de Phipps et Stern [51], un jet atomique d'alcalin de même spin était soumis à un champ magnétique tournant. Ils remarquaient la possibilité d'inverser les populations entre les deux états de spin. Cependant, aucune transition ne survenait lorsque la rotation totale du champ magnétique était un multiple de 2π . Le système d'équations différentielles couplées obtenues pour ce problème est de type hypergéométrique ayant des solutions analytiques connues [54]. Il a été développé par Zener et al. [50] et a permis de comprendre ce phénomène.

Pour sa part, Landau a étudié la probabilité de transfert entre un état vibrationnel stable et un état électronique répulsif qui croise un état électronique lié. Ce phénomène se nomme prédissociation. Pour avoir transition, ces deux états doivent être couplés par une perturbation, le couplage spin-orbite par exemple. Les conclusions de Landau montrent que la transition entre l'état lié et le continuum est dépendante de deux termes. Tout d'abord, la probabilité est proportionnelle à la valeur du couplage entre les deux états électroniques (le couplage spin-orbite). En second, cette probabilité est inversement proportionnelle à la valeur absolue de la différence de la dérivée du potentiel liant et de la dérivée du potentiel répulsif au point de croisement. Ces couplages, de type interne (qui proviennent de la molécule), peuvent aussi être de type externe, comme le couplage dipolaire lors d'une interaction laser-molécule [55].

Dans le début des années 1980, Hioe et al. [26] ont suggéré qu'au même titre que pour le système à deux niveaux de spin, il serait possible d'effectuer des inversions de populations dans un système à deux niveaux couplés par un champ laser. Ils adaptèrent la fréquence instantanée du champ laser à la différence d'énergie entre les deux niveaux

pour permettre l'inversion des populations. Lorsque cette modulation est suffisamment lente en comparaison avec la fréquence de Rabi (mesure de la force de l'oscillateur dipolaire), il y a inversion complète des populations entre le niveau initial et final. Lorsque l'amplitude du champ laser est constante et que le taux de modulation de la fréquence est linéaire, le système d'équations différentielles décrivant le système à deux niveaux est de type hypergéométrique (semblable au problème de Zener et al. [50]). La probabilité de transfert est donnée par l'équation suivante :

$$P_{ij} = 1 - \exp\left(\frac{-\pi\Omega_{ij}^2}{\hbar|\beta_i - \beta_j|}\right), \quad (1.43)$$

où $\beta_{i,j}$ sont les taux de modulation de la fréquence pour les états habillés de photons i et j . Ω_{ij} est la fréquence de Rabi défini à la section précédente, voir les équations (1.36) et (1.37). Nous remarquons dans l'équation précédente que la probabilité de transfert est d'autant plus grande que la valeur de Ω_{ij}^2 est grande et que la valeur de $|\beta_i - \beta_j|$ est petite. Ces observations possèdent avec les résultats de Landau les analogies suivantes :

- Le couplage interne que Landau considérait est remplacé par le couplage du champ laser avec le moment dipolaire.
- La valeur absolue de la différence de la dérivée du potentiel liant et de la dérivée du potentiel répulsif au point de croisement est remplacée par la différence du taux de modulation de la fréquence entre l'état habillée i et j aux points de croisement de ces deux états.

Pour les systèmes à trois niveaux, deux cas généraux existent, soient le cas résonant et non-résonant avec l'état intermédiaire. Pour le cas non-résonant, le système à trois niveaux se ramènent à un système à deux niveaux. Dans ce cas, la fréquence de Rabi est effective et s'écrit comme suit [36] :

$$\Omega_{eff} = \frac{\Omega_{13}\Omega_{23}}{2\Delta}. \quad (1.44)$$

Ω_{13} est la fréquence de Rabi entre le niveau initial et intermédiaire tandis que Ω_{23} est celle entre le niveau intermédiaire et final. Celles-ci sont définies à la section précédente, voir les équations (1.36) et (1.37). La valeur de Δ représente la mesure de la non-résonance lors de la transition à deux photons (voir le croisement à $t = t_C$ sur la figure 2). Pour que cette équation soit valable, il faut que le numérateur soit de même ordre ou bien inférieur au dénominateur [36]. Connaissant le couplage entre le niveau initial et final, l'équation décrivant la probabilité de transfert est alors :

$$P_{12} = 1 - \exp\left(\frac{-\pi\Omega_{eff}^2}{\hbar|\beta_P - \beta_S|}\right). \quad (1.45)$$

Dans le cas où le système à trois niveaux est de type résonant avec l'état intermédiaire, des solutions analytiques existent uniquement que pour certains cas particuliers [37] qui ne peuvent pas décrire notre système. Au chapitre 2, nous combinerons cette théorie de Landau-Zener et la représentation habillée de photons en un modèle analytique pour déterminer l'efficacité des transitions radiatives dans notre système à trois niveaux et l'origine des interférences lors du transfert de populations entre le niveau initial et final. Nous allons confronter ce modèle aux résultats de nos simulations numériques.

CHAPITRE 2

RÉSULTATS: SYSTÈME À TROIS NIVEAUX

Dans ce deuxième chapitre, nous allons tout d'abord présenter le modèle analytique qui nous permettra de comprendre l'efficacité des transferts de populations entre le niveau initial et le niveau final ainsi que de comprendre l'origine des interférences. Ensuite, nous présenterons les résultats des simulations numériques pour les trois cas étudiés (voir la section 1.1).

Avant de poursuivre, il serait important de revenir sur les raisons qui nous ont fait choisir les trois niveaux vibrationnels utilisés pour les simulations numériques. Nous avons choisi pour l'état initial le niveau vibrationnel $v_g = 0$ car dans le cas des molécules diatomiques, il est majoritairement peuplé à température ambiante. Quant aux états intermédiaire et final, ils ont été choisis pour maximiser le produit des moments de transition, ceci optimisant le couplage à deux photons (Ω_{eff} de l'équation (1.44)). Ainsi, nous avons choisi $v_g = 12$ comme niveau final et $v_u = 5$ comme niveau intermédiaire. Il est à noter que cet état intermédiaire et final peuvent être changer sans trop modifier Ω_{eff} . Pour l'état intermédiaire, il s'agit des niveaux $v_u \simeq 3 - 7$ et pour l'état final, les niveaux $v_g \simeq 8 - 13$. En effet, l'équation (1.45) montre que pour un taux de modulation de la fréquence fixe, l'augmentation du couplage permet de réduire l'intensité tout en conservant la même probabilité de transfert de population entre deux niveaux.

2.1 Modèle analytique

Ce modèle consiste à calculer les populations à la fin du processus laser à l'aide de la théorie de Landau-Zener et la représentation habillée photons. Celui-ci nous permettra

de comprendre l'origine des interférences. Comme il a été énoncé auparavant, les interférences sont dues à l'existence de plusieurs chemins quantiques permettant tous de transférer les populations d'un état initial vers un état final [29, 30, 31, 32]. Chacun de ces chemins accumule une certaine phase et ainsi les populations à la fin du processus laser sont dépendantes de la différence de phase entre ceux-ci. Pour les cas étudiés dans cet ouvrage, seulement deux chemins quantiques coexistent pour porter les populations de l'état initial (E_1) vers l'état final (E_2). Il s'agit de deux transitions résonantes successives versus une transition Raman non-résonante (voir les explications de la section 1.5). Ainsi, les populations obtenues à $t = t_P$ (t_P est le temps total où il y a présence d'un champ laser) dépendent de la différence de phase entre ces deux parcours.

Afin d'évaluer cette différence de phase, nous devons calculer les valeurs propres de la matrice de l'équation (1.35). Celles-ci sont obtenues par la diagonalisation de cette matrice ¹. À la figure 3 (voir la page suivante), nous présentons ces valeurs propres, soient Γ_i , ce qui est nommé représentation adiabatique. Il est utile de rappeler que dans la représentation *diabatique*, le système décrit dans la représentation habillée de photons, est caractérisé par trois points de croisement (t_1 , t_2 et t_C) (voir la figure 2). Dans la représentation *adiabatique*, représentation considérée ici, ces points particuliers sont décroisés (voir la figure 3). Ainsi, les deux chemins adiabatiques disponibles pour effectuer le transfert des populations du niveau initial au niveau final possèdent respectivement les énergies Γ_1 et Γ_2 . Ainsi, la différence de phase accumulée entre t_1 et t_2 est évaluée par l'équation suivante :

$$\Delta\varphi = \psi_2 - \psi_1 = \int_{t_1}^{t_2} |\Gamma_2(t) - \Gamma_1(t)| dt. \quad (2.1)$$

Connaissant cette différence de phase ($\Delta\varphi$), nous pouvons calculer la population transférée du niveau initial (E_1) au niveau final (E_2) tout en supposant qu'à chaque point de croise-

¹Cette diagonalisation a été obtenu par le calcul de l'équation cubique qui donne un déterminant nul [54].

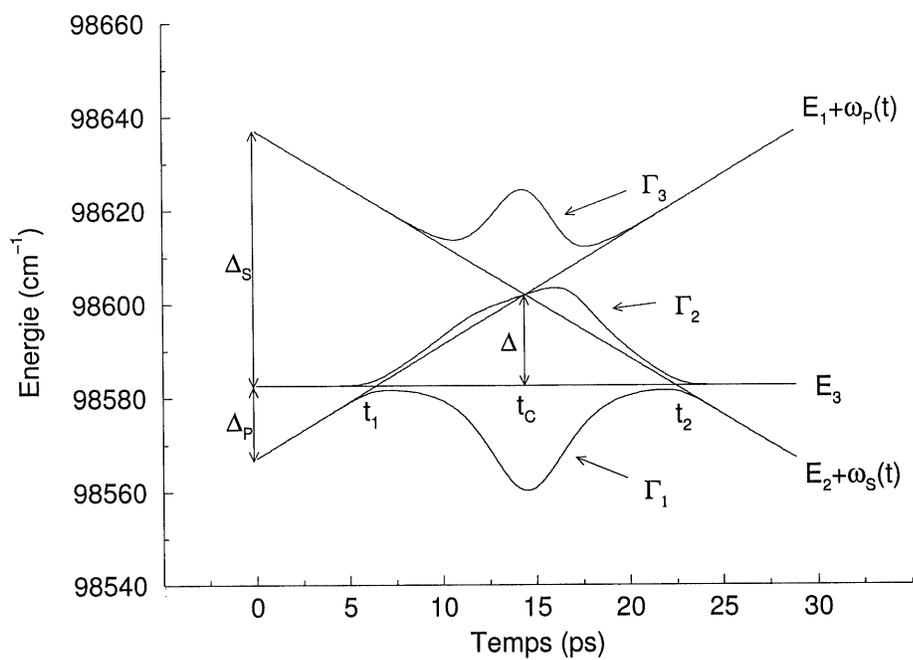


Figure 3: Représentation diabatique et adiabatique pour le cas 1. Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^0/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$.

ment, notre système est un système à deux niveaux. Pour ce calcul, nous considérons la matrice de transition provenant de Child [56] pour un système à deux niveaux. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$\begin{pmatrix} A_1(\infty) \\ A_2(\infty) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{(1 - P_{12})} & \sqrt{P_{12}}e^{i\phi} \\ -\sqrt{P_{12}}e^{-i\phi} & \sqrt{(1 - P_{12})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1(-\infty) \\ A_2(-\infty) \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Dans la dernière équation, les termes diagonaux et non-diagonaux sont proportionnels aux probabilités de transfert entre deux niveaux selon si la transition est résonante (voir l'équation (1.43)) ou bien non-résonante (voir l'équation (1.45)). Quant à la phase ϕ , elle est dépendante de l'adiabaticité de la transition [56, 57]. A_1 et A_2 sont les amplitudes de probabilité calculées à différents temps, soit $t = 0$ pour le vecteur de droite et $t = t_P$ pour le vecteur de gauche. En supposant que chaque transition de notre système est décrit par deux niveaux distinct et que seul l'état initial (E_1) est peuplé à $t = 0$ (voir la section 1.3), nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} A_1(t_P) \\ A_2(t_P) \\ A_3(t_P) \end{pmatrix} = \hat{T}_2 \hat{T}_\Gamma(t_C \rightarrow t_2) \hat{T}_C \hat{T}_\Gamma(t_1 \rightarrow t_C) \hat{T}_1 \begin{pmatrix} (1, 0) \\ (0, 0) \\ (0, 0) \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

où :

$$\hat{T}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{1 - P_{13}(t_1)} & 0 & \sqrt{P_{13}(t_1)}e^{i\phi_{t_1}} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{P_{13}(t_1)}e^{-i\phi_{t_1}} & 0 & \sqrt{1 - P_{13}(t_1)} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

$$\hat{T}_\Gamma(t_1 \rightarrow t_C) = \begin{pmatrix} e^{i \int_{t_1}^{t_C} \Gamma_2 dt} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i \int_{t_1}^{t_C} \Gamma_1 dt} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_C = \begin{pmatrix} \sqrt{1 - P_{12}(t_C)} & \sqrt{P_{12}(t_C)}e^{i\phi_{t_C}} & 0 \\ -\sqrt{P_{12}(t_C)}e^{-i\phi_{t_C}} & \sqrt{1 - P_{12}(t_C)} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

$$\hat{T}_\Gamma(t_C \rightarrow t_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i \int_{t_C}^{t_2} \Gamma_2 dt} & 0 \\ 0 & 0 & e^{i \int_{t_C}^{t_2} \Gamma_1 dt} \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

$$\hat{T}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1 - P_{32}(t_2)} & \sqrt{P_{32}(t_2)}e^{i\phi_{t_2}} \\ 0 & -\sqrt{P_{32}(t_2)}e^{-i\phi_{t_2}} & \sqrt{1 - P_{32}(t_2)} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Les opérateurs matricielles (\hat{T}_1 , $\hat{T}_\Gamma(t_1 \rightarrow t_C)$, \hat{T}_C , $\hat{T}_\Gamma(t_C \rightarrow t_2)$ et \hat{T}_2) de l'équation (2.3) ne commutent pas, l'ordre des matrices doit-être respecté. Les matrices $\hat{T}_\Gamma(t_1 \rightarrow t_C)$ et $\hat{T}_\Gamma(t_C \rightarrow t_2)$ ajoutent les facteurs de phases adiabatiques dus aux deux chemins quantiques, voir l'équation (2.1). Nous obtenons les probabilités suivantes à la fin du processus laser ($t = t_P$), soit $P_i = |A_i|^2$:

$$P_1(t_P) = (1 - P_{12}(t_C))(1 - P_{13}(t_1)), \quad (2.9)$$

$$P_2(t_P) = P_{32}(t_2)P_{13}(t_1) + (1 - P_{32}(t_2))P_{12}(t_C)(1 - P_{13}(t_1)) \\ + 2\mathcal{I} \cos(\phi_{t_1} - \phi_{t_2} - \phi_{t_C} + \Delta\varphi), \quad (2.10)$$

$$P_3(t_P) = P_{32}(t_2)P_{12}(t_C)(1 - P_{13}(t_1)) + (1 - P_{32}(t_2))P_{13}(t_1) \\ - 2\mathcal{I} \cos(\phi_{t_1} - \phi_{t_2} - \phi_{t_C} + \Delta\varphi), \quad (2.11)$$

où $\Delta\varphi$ est défini par l'équation (2.1) et le terme commun \mathcal{I} des deux équations précédentes est défini comme suit :

$$\mathcal{I} = [P_{32}(t_2)P_{12}(t_C)(1 - P_{13}(t_1))(1 - P_{32}(t_2))P_{13}(t_1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.12)$$

Dans les équations précédentes, $P_i(t_P)$ sont les populations dans chacun des niveaux i à la fin du processus. $P_{12}(t_C)$ est la probabilité de transfert entre E_1 et E_2 au croisement non-résonant ($t = t_C$) tandis que $P_{13}(t_1)$ et $P_{23}(t_2)$ sont les probabilités de transition aux croisements résonants, soit à $t = t_1$ pour la transition entre E_1 et E_3 et $t = t_2$ pour la transition entre E_2 et E_3 (voir la figure 3).

Par les formules de Landau-Zener données à la section 1.6, nous pouvons définir le champ laser total de sorte que la transition non-résonante à $t = t_C$ soit adiabatique ($P_{12} \simeq 1$). Ceci se traduira par une population quasiment nulle sur l'état initial E_1 au temps final $t = t_P$ ($P_1(t_P) \simeq 0$). En définissant l'enveloppe des impulsions lasers "pompe" et "Stokes" de telle sorte que 50% des populations soient transférées à $t = t_1$ et $t = t_2$, les populations $P_2(t_P)$ et $P_3(t_P)$ oscillent entre 0 et 1 lorsque le déphasage $\Delta\varphi$ varie. Pour cela, l'équation (1.41) montre qu'une modification de Δ permet de changer la valeur du déphasage. Pour obtenir ces conditions de probabilités de transition, nous définissons trois conditions pour le champ laser total. La première condition est qu'il y ait 100 % de transfert de population à t_C . Pour cela, nous avons ajusté numériquement la valeur du champ électrique maximale (\mathcal{E}^o) de sorte qu'il y ait moins de 5 % de population dans le niveau initial à la fin du processus. Pour arriver à ceci, nous avons fixé la condition suivante à l'aide de l'équation (1.45), soit :

$$\frac{\pi\Omega_{eff}(t_C)^2}{2\hbar\beta} = 60 \quad (2.13)$$

Quant aux deux autres conditions, elles consistent à régler la largeur des enveloppes (a_P, a_S) de sorte qu'il y ait 50 % de transfert à $t = t_1$ et à $t = t_2$. Comparativement à la première condition, celles-ci sont déterminées en utilisant la formule de Landau-Zener pour un système à deux niveaux résonants, soit l'équation (1.43), ce qui donne les conditions suivantes :

$$\Omega_P(t_1) = \Omega_S(t_2) = \sqrt{0.441\hbar\beta}. \quad (2.14)$$

2.2 Résultats

Comme il a été énoncé à la section 1, trois cas différents sont étudiés dans cet ouvrage. Cette section sera divisé en trois sous sections (cas 1, 2 et 3). À la section précédente, nous avons énoncé les conditions pour qu'il y ait 50 % de transfert à $t = t_1$ et $t = t_2$ (voir l'équation (2.13)) et 100 % à $t = t_C$ (voir l'équation (2.14)). Comme les trois cas étudiés n'ont pas les mêmes couplages angulaires, un champ laser adapté pour un cas particulier ne remplit pas les conditions de transferts pour les deux autres cas. C'est pour cette raison que nous allons traiter le cas 1 de façon indépendante au cas 2 et 3. Pour ce est de ces deux derniers cas, nous allons satisfaire les conditions de transfert pour le cas 3 et regarder l'effet que ceci a pour le cas 2.

2.2.1 Système à trois niveaux pour le cas 1

Ce cas est étudié à l'aide de la méthode développée dans le cas de système à trois niveaux ro-vibrationnels. Afin de vérifier la qualité de nos résultats, nous referons le calcul avec plus d'états rotationnels pour chacun des trois états vibrationnels (voir la section 1.2). Comme nous l'avons énoncé à la section précédente, les populations sur les niveaux P_2 ($v_g = 12$) et P_3 ($v_u = 5$) obtenues à la fin du processus dépendent de la différence de phase entre les deux chemins quantiques disponibles pour faire l'inversion des populations et des facteurs de phase pour chacun des trois croisements. Ces derniers facteurs sont excessivement difficiles à calculer et ne seront donc pas considérés. Par contre, ils sont considérés constants car ils dépendent de l'adiabaticité des transitions [56, 57] et cette adiabaticité est fixée par les conditions imposées à notre champ laser (voir les équations (2.13) et (2.14)). Nous ne pouvons donc prévoir à priori les populations à la fin du processus dans les états E_2 et E_3 . Par contre, il est possible de changer les populations finales dans ces états en changeant les impulsions lasers de sorte de faire varier ($\Delta\varphi$).

Pour ce faire, nous fixons Δ_P et nous faisons varier la valeur de Δ_S du champ électrique de sorte de faire varier la valeur de Δ (voir l'équation (1.41)), ce qui fera varier $\Delta\varphi$, voir la figure 3. Les différents paramètres du champ électrique sont présentés au tableau 4. Les constantes a_P , a_S , \mathcal{E}^o et I (intensité) changent en fonction de Δ_S pour assurer les conditions des équations (2.13) et (2.14).

Un exemple de transfert de population est présenté à la figure 4, celui-ci ayant été obtenu avec les paramètres lasers de la ligne 1 du tableau 4. Nous remarquons que ce transfert n'est pas optimal. En effet, la population de l'état $v_g = 12$ (P_2) n'est pas égale à 1. Afin de connaître les conditions optimales, nous avons calculé les populations de ces états vibrationnels à la fin du processus laser en fonction de Δ (voir la figure 5). Nous voyons sur cette figure que pour $\Delta \simeq 20,4 \text{cm}^{-1}$, la population dans l'état final ($v_g = 12$) est maximale. Nous avons donc exciter vibrationnellement la molécule de H_2 dans son état électronique fondamental. Puis, à la figure 6, nous présentons la différence de phase ($\Delta\varphi$) en fonction de Δ . À partir de cette figure, nous avons évalué graphiquement que la différence de phase entre le maximum pour P_2 et le maximum pour P_3 sur la figure 5 est égal à 3,14 rad, ce qui est en accord avec le modèle analytique qui prévoyait un changement de $\Delta\varphi$ égal à π rad (voir les équations (2.10) et (2.11)). Bref, les facteurs de phase ajoutés à t_1 , t_2 et t_C (ϕ_{t_1} , ϕ_{t_2} et ϕ_{t_C}) sont constants et notre approximation est donc valable.

Tableau 4: Paramètres des impulsions lasers utilisées pour le cas 1 ($\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$).

Δ_S/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	$\mathcal{E}^o/10^{-4}u.a.$	$I/10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$	a_P/ps^{-1}	a_S/ps^{-1}	t_P/ps
54,36	19,42	5,65	1,119	0,398	0,475	28,85
54,46	19,51	5,66	1,125	0,397	0,473	28,93
54,75	19,61	5,68	1,130	0,395	0,471	29,01
54,94	19,71	5,69	1,136	0,393	0,469	29,09
55,14	19,80	5,70	1,141	0,392	0,467	29,17
55,33	19,90	5,72	1,147	0,390	0,465	29,25
55,53	20,00	5,73	1,153	0,388	0,463	29,33
55,72	20,09	5,74	1,158	0,387	0,461	29,41
55,92	20,19	5,76	1,164	0,385	0,459	29,49
56,11	20,29	5,77	1,169	0,384	0,457	29,57
56,30	20,39	5,79	1,175	0,382	0,455	29,65
56,50	20,48	5,80	1,181	0,381	0,453	29,73
56,69	20,58	5,81	1,187	0,379	0,452	29,81
56,89	20,68	5,83	1,191	0,378	0,450	29,89
57,08	20,77	5,84	1,197	0,376	0,448	29,97

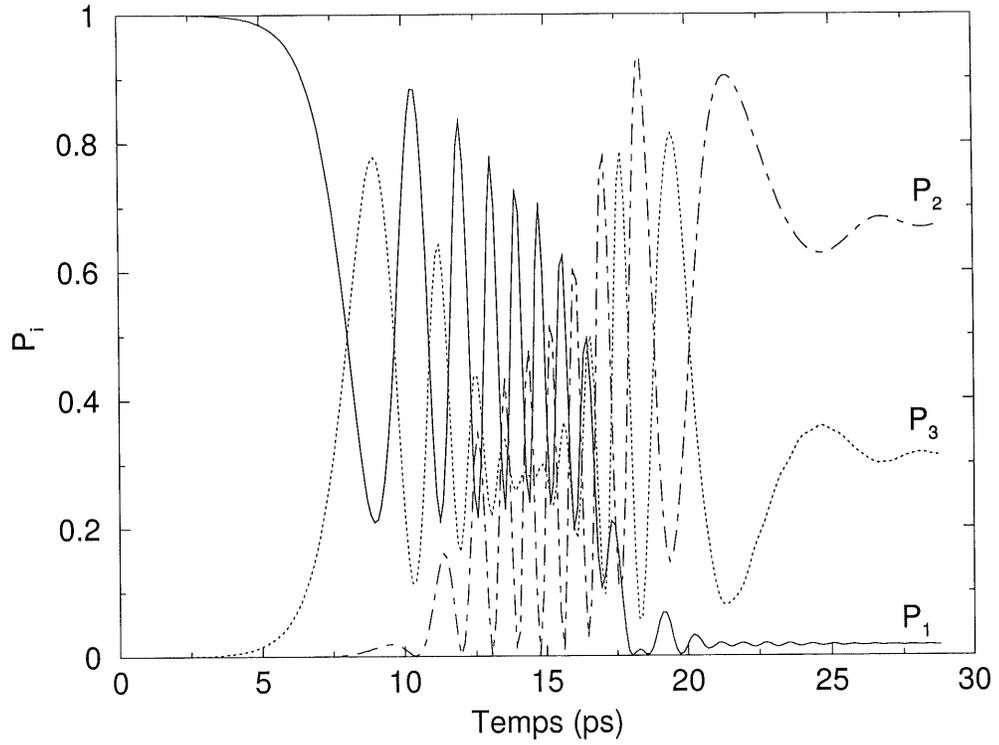


Figure 4: Populations vibrationnelles pour le cas 1: P_1 (trait continu), P_2 (tiret-points), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$.

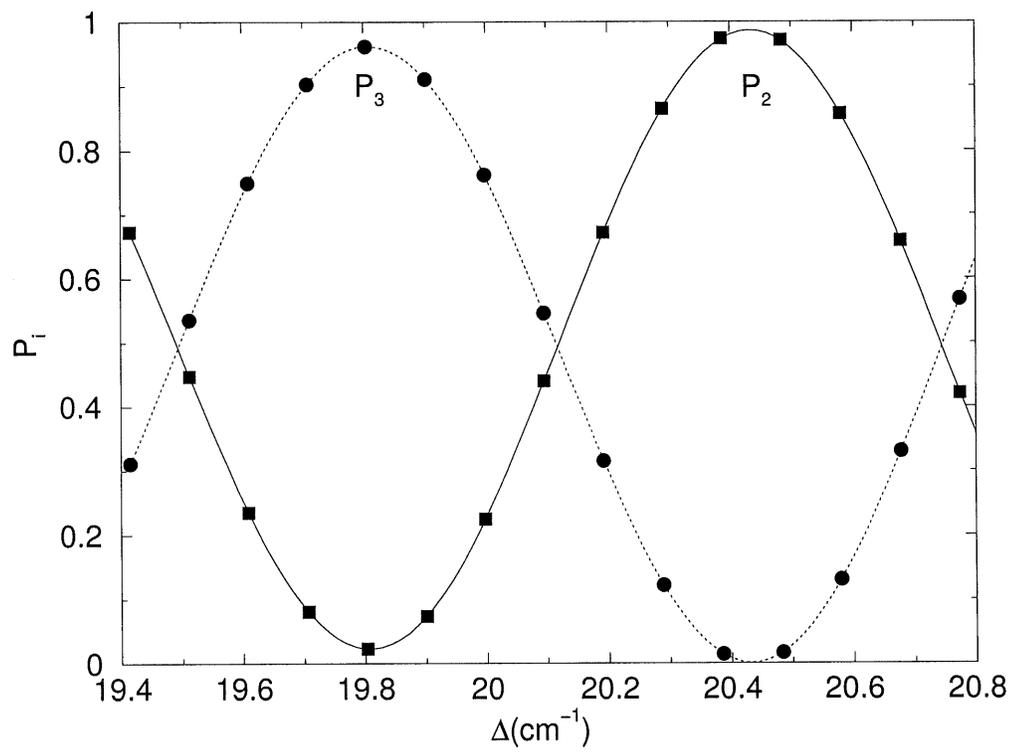


Figure 5: Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 1: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.

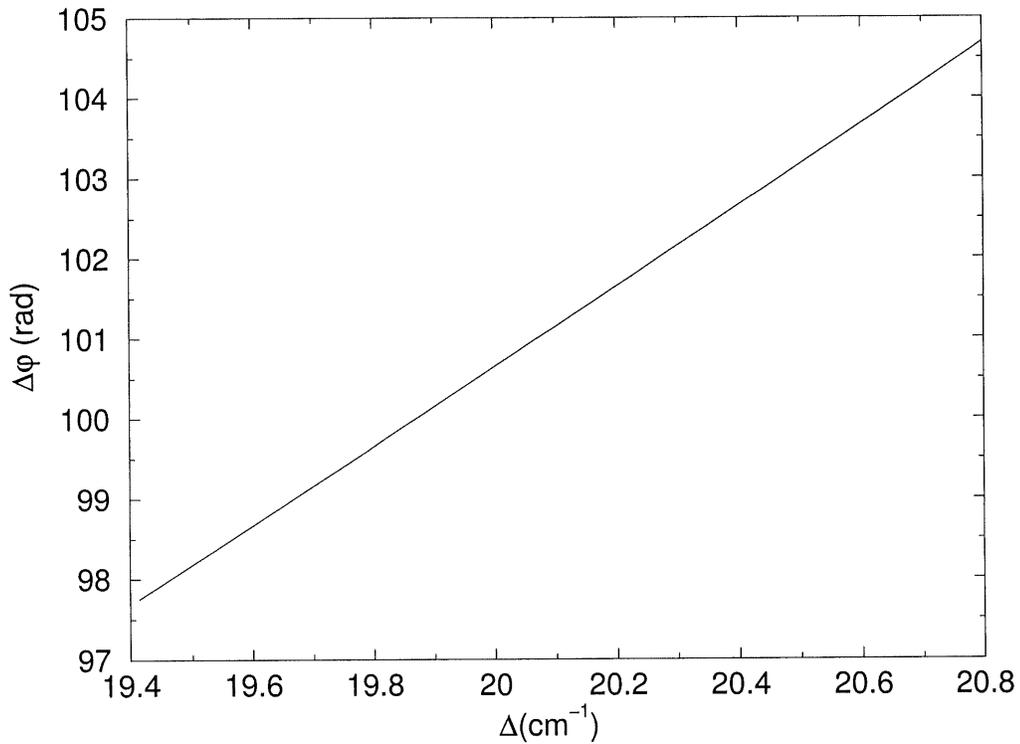


Figure 6: Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm⁻¹) pour le cas 1. Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.

2.2.2 Système à N niveaux pour le cas 1

Nous avons répété les calculs précédents avec les valeurs du champ données au tableau 4 sur un système à N niveaux (N=17). Nous avons ajouté lors du calcul quelques niveaux rotationnels pour chacun des états vibrationnels considérés. Pour le niveau $v_g = 0$ de l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$), nous avons ajouté les niveaux rotationnels $J = 2, 4, 6, 8$ et 10 alors que pour le niveau $v_g = 12$, nous avons ajouté $J = 0, 4, 6, 8$ et 10. Pour le niveau vibrationnel $v_u = 5$ de l'état électronique $B^1\Sigma_u^+$, nous avons ajouté les niveaux rotationnels $J = 3, 5, 7$ et 9. Ceci a été réalisé afin d'augmenter la précision des résultats. La figure 7 représente les populations des trois états précédemment cités

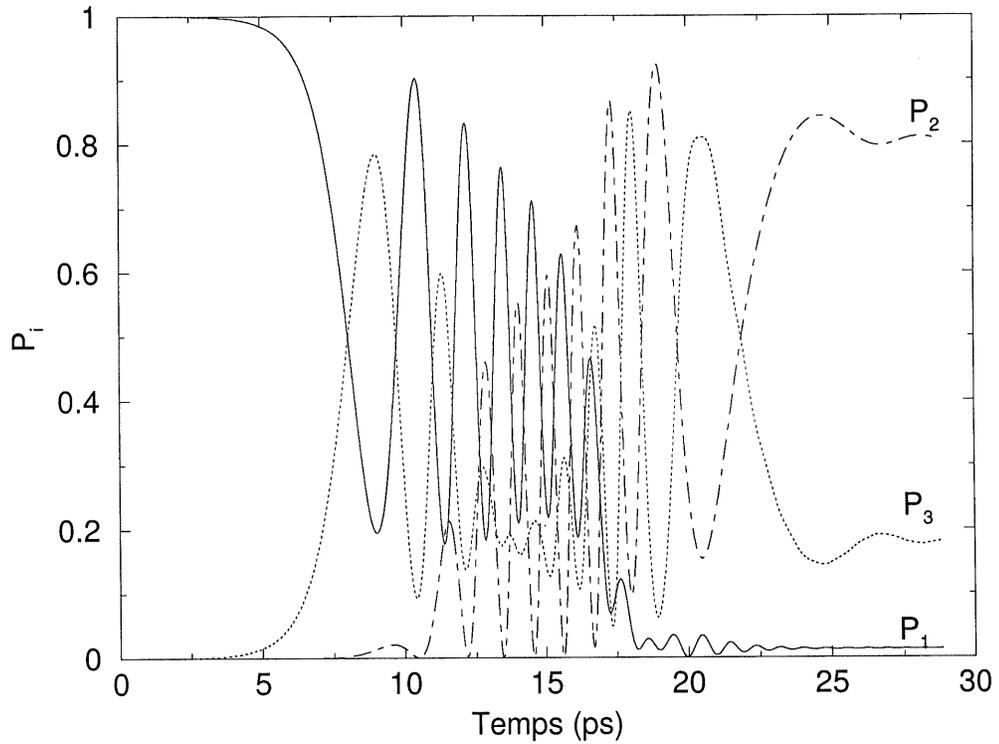


Figure 7: Populations vibrationnelles pour le cas 1 (N niveaux): $P_1(v_g = 0, J = 0)$ (trait continu), $P_2(v_g = 12, J = 2)$ (tiret-points), $P_3(v_u = 5, J = 1)$ (pointillé). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$.

avec les paramètres lasers donnés à la ligne 1 du tableau 4. Les résultats obtenus sont semblables à ceux observés à la figure 4. À la figure 8, nous présentons les populations de niveaux rotationnels ($P \geq 0,01 \%$) exclus du calcul lors de la simulation pour un système à trois niveaux. Trois niveaux rotationnels sont peuplés à plus de 0,01%. Ceux-ci sont les niveaux rotationnels adjacents aux états considérés dans le système à trois niveaux ($v_g = 0, J = 0$ (E_1), $v_u = 5, J = 1$ (E_3) et $v_g = 12, J = 2$ (E_2)). Les niveaux $v_g = 0, J = 2$ et $v_g = 12, J = 0$ sont peuplés en raison de leur couplage avec le niveau $v_u = 5, J = 1$ tandis que le niveau $v_u = 5, J = 3$ est peuplé du au couplage avec le niveau

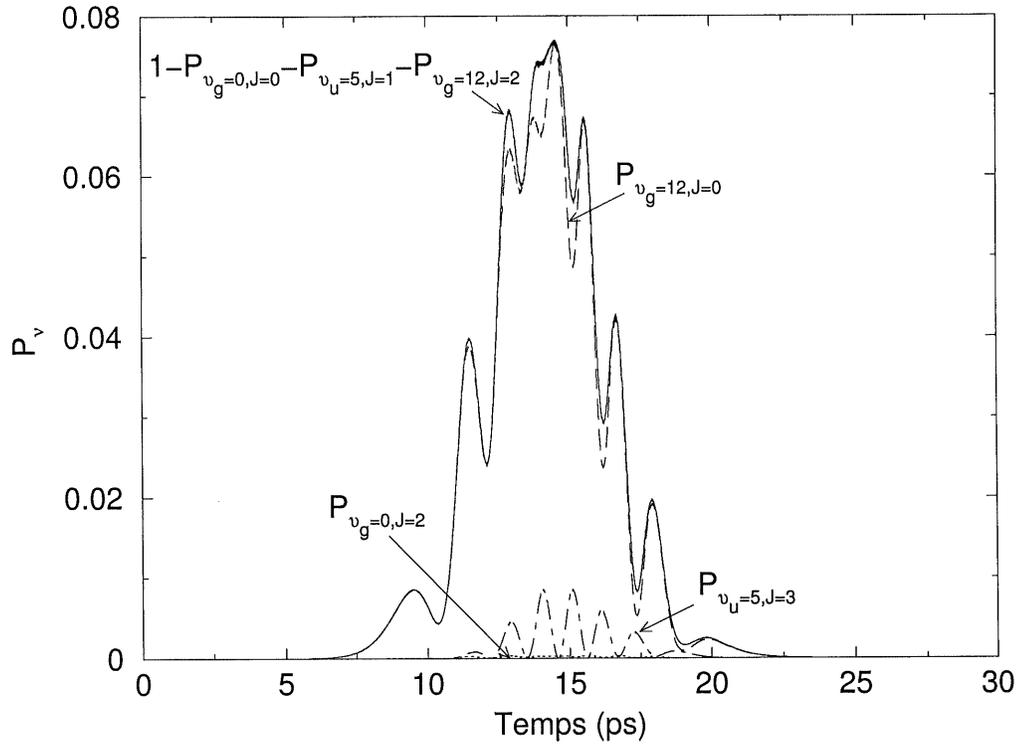


Figure 8: Populations vibrationnelles ($P \geq 0.01 \%$) hors résonance pour le cas 1 (N niveaux): $1 - P_{v_g=0, J=0} - P_{v_u=5, J=1} - P_{v_g=12, J=2}$ (trait continu), $P_{v_g=0, J=2}$ (pointillé), $P_{v_g=12, J=0}$ (tiret), $P_{v_u=5, J=3}$ (tiret-points). Paramètres du champ laser: $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$, $\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_S=54,36 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}^o/10^{-4}=5,65 \text{ u.a.}$, $I=1,119 \times 10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$, $a_P=0,398 \text{ ps}^{-1}$, $a_S=0,475 \text{ ps}^{-1}$ et $t_P=28,85 \text{ ps}$.

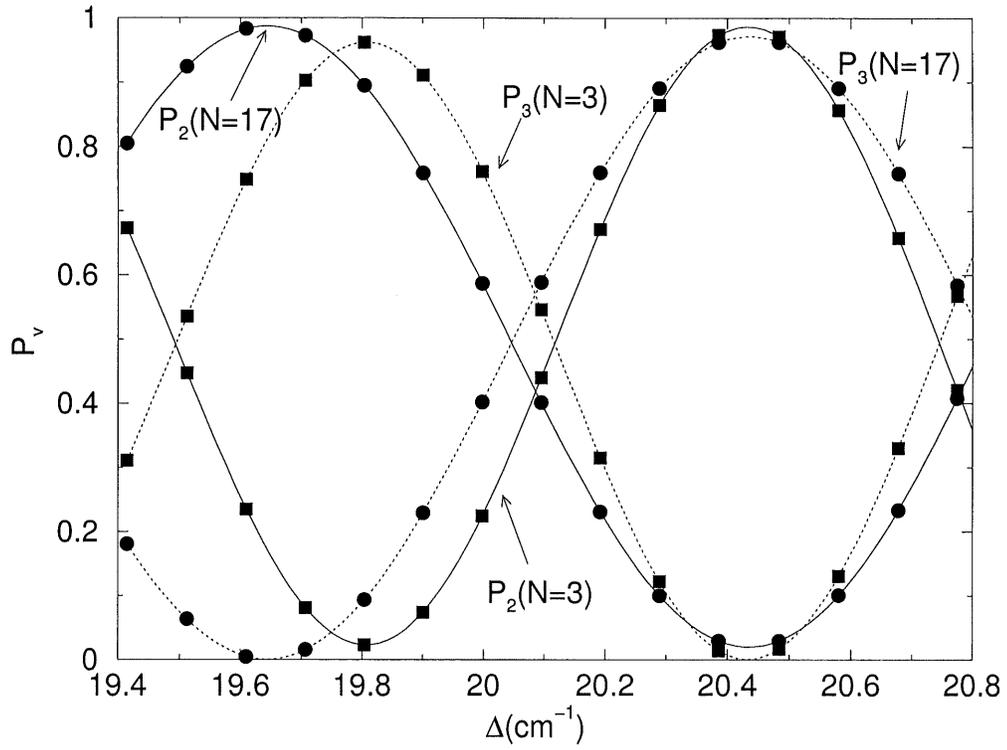


Figure 9: Comparaison du système à trois niveaux (point carré) avec le système à N niveaux (point circulaire): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 4.

$v_g = 12, J = 2$. Cependant, aucune population demeure dans ces niveaux ($v_g = 0, J = 2$, $v_u = 5, J = 3$ et $v_g = 12, J = 0$) à la fin du processus. Ceci est du au fait que ces états ne sont jamais en résonance avec les états de notre système à trois niveaux ($v_g = 0, J = 0$, $v_u = 5, J = 1$ et $v_g = 12, J = 2$). Pour assurer ces que ces états ne soient peuplés à la fin du processus, nous avons posé trois conditions :

- La fréquence de l'impulsion "pompe" est modulé du rouge au bleu. Ceci empêche le retour de population du niveau intermédiaire ($v_u = 5, J = 1$) vers le niveau $v_g = 0, J = 2$.
- La sommation de Δ_P et de Δ_S doit-être inférieure à la différence d'énergie entre le niveau $v_g = 12, J = 2$ et $v_g = 12, J = 0$ ($\Delta E = 134 \text{ cm}^{-1}$).
- La valeur de Δ doit-être inférieure à la différence d'énergie entre $v_u = 5, J = 3$ et $v_u = 5, J = 1$ ($\Delta E = 133 \text{ cm}^{-1}$).

La figure 9 présente les populations finales calculées ($E_1; v_g = 0, J = 0$, $E_3; v_u = 5, J = 1$ et $E_2; v_g = 12, J = 2$) pour le système à trois niveaux et N niveaux. Nous remarquons que celles-ci n'oscillent pas avec la même période. Cette période d'oscillation dépend de la différence de phase entre les chemins adiabatiques, voir la figure 3. Cette différence peut-être expliquée par argument perturbatif. Dans le cas du système à trois niveaux, deux couplages étaient considérés, soit le couplage entre l'état initial et l'état intermédiaire et celui entre l'état intermédiaire et final. Dans le cas du système à 17 niveaux, c'est les couplages additionnels des niveaux considérés ($v_g = 0, J = 0$, $v_u = 5, J = 1$ et $v_g = 12, J = 2$) avec les niveaux adjacents ($v_g = 0, J = 2$, $v_u = 5, J = 3$ et $v_g = 12, J = 0$) qui modifient les états adiabatiques et ainsi la différence de phase entre ceux-ci. Malgré ces couplages additionnels qui modifient la différence de phase entre les chemins quantiques, la possibilité de maximiser les populations dans l'état final est

toujours possible (voir $\Delta \simeq 19,65 \text{cm}^{-1}$ de la figure 9). Le système à trois niveaux est donc suffisant pour comprendre l'interaction entre le champ laser et la molécule avec les paramètres d'impulsions donnés au tableau 4.

2.2.3 Système à trois niveaux pour le cas 2

Comme pour le cas 1 dans le cas du système à trois niveaux, nous recalculons les probabilités à la fin du champ laser total en fonction de Δ . Les valeurs de Δ_P et de Δ_S choisies pour ces calculs sont les mêmes que dans le cas 1. Par contre, les autres paramètres du champ laser (\mathcal{E}^o , I , a_P et a_S) ne sont pas les mêmes que pour le cas 1. Celles-ci ont été choisies pour satisfaire les couplages pour le cas 3 (voir les équations (2.13) et (2.14)). Pour le cas 2, ces conditions ne sont pas satisfaites. Utilisant l'équation (1.43), nous obtenons environ 60,1% de probabilité de transfert à $t = t_1$ tandis que nous obtenons 54,3% à $t = t_2$. Les probabilités de transition pour le cas 2 ($M_J = 0$) sont supérieures au cas 3 ($M_J \pm 1$) en raison de couplages angulaires supérieurs, voir l'équation (1.10). À $t = t_C$, comme les couplages sont supérieurs pour le cas 2, la condition d'adiabaticité est augmentée et ainsi respectée. Les paramètres du champ laser utilisés sont présentés au tableau 5. À la figure 10, nous présentons les populations vibrationnelles à la fin du processus en fonction de Δ . Même si les conditions à $t = t_1$ et $t = t_2$ ne sont pas satisfaites, nous remarquons que les populations à la fin du processus oscillent entre 0 et 1 en fonction de Δ . Utilisant le modèle analytique en considérant que $P_{12}(t_C) = 1$, nous confirmons ce résultat en calculant que P_2 peut osciller avec ces conditions entre 0.997 et 0.021 tandis que P_3 peut osciller entre 0.9792 et 0.0174. Nous remarquons qu'il y a inversion complète des populations dans le niveau final pour un $\Delta \simeq 19,5 \text{cm}^{-1}$; $20,6 \text{cm}^{-1}$. À la figure 11, nous présentons la différence de phase ($\Delta\varphi$) en fonction de Δ . À partir de cette figure, nous avons évalué graphiquement que les différences de phase entre les maximums pour P_2 et le maximum pour P_3 sur la figure 10 sont égales à 3,14 rad. Comme

Tableau 5: Paramètres des impulsions lasers utilisées pour les cas 2 et 3 ($\Delta_P=15,53 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta=2,42 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$).

Δ_S/cm^{-1}	Δ/cm^{-1}	$\mathcal{E}^\circ/10^{-4}u.a.$	Intensité/ $10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$	a_P/ps^{-1}	a_S/ps^{-1}	t_P/ps
54,36	19,42	7,93	2,207	0,409	0,508	28,85
54,46	19,51	7,95	2,218	0,407	0,506	28,93
54,75	19,61	7,97	2,228	0,405	0,503	29,01
54,94	19,71	7,99	2,239	0,404	0,501	29,09
55,14	19,80	8,01	2,250	0,402	0,499	29,17
55,33	19,90	8,03	2,262	0,400	0,497	29,25
55,53	20,00	8,05	2,273	0,399	0,495	29,33
55,72	20,09	8,07	2,284	0,397	0,493	29,41
55,92	20,19	8,09	2,295	0,395	0,491	29,49
56,11	20,29	8,11	2,306	0,394	0,489	29,57
56,30	20,39	8,13	2,317	0,392	0,487	29,65
56,50	20,48	8,15	2,328	0,391	0,485	29,73
56,69	20,58	8,16	2,339	0,389	0,483	29,81
56,89	20,68	8,18	2,350	0,387	0,481	29,89
57,08	20,77	8,20	2,361	0,386	0,479	29,97

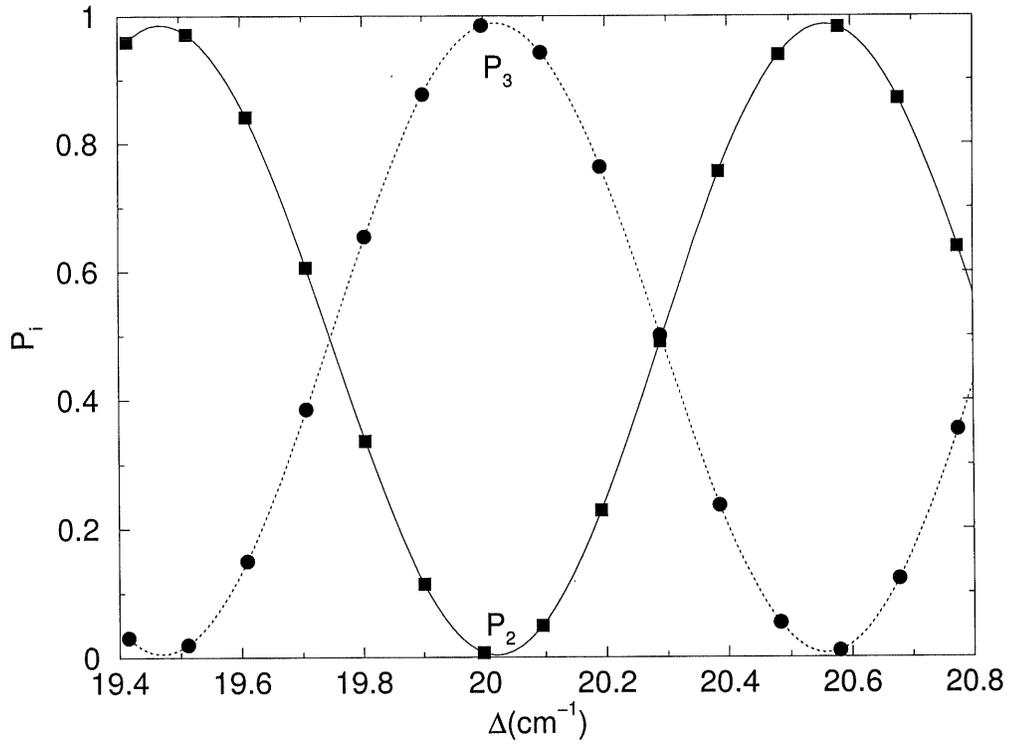


Figure 10: Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm $^{-1}$) pour le cas 2: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

pour le cas 1, le modèle analytique qui prévoyait une différence de phase égale à π rad est vérifié. Encore une fois, nous pouvons conclure que les facteurs de phase ajoutés à t_1 , t_2 et t_C (ϕ_{t_1} , ϕ_{t_2} et ϕ_{t_C}) sont constants.

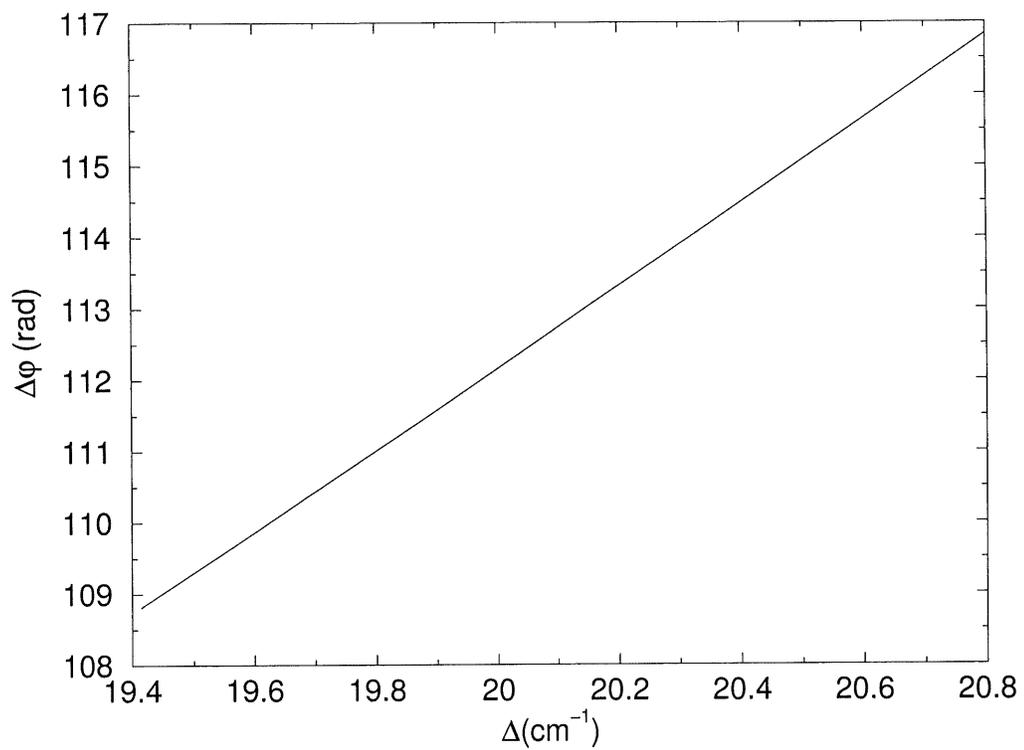


Figure 11: Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm⁻¹) pour le cas 2. Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

2.2.4 Système à trois niveaux pour le cas 3

Nous avons répété pour le cas 3 les calculs avec les mêmes paramètres lasers que pour le cas 2 (voir le tableau 5). À la figure 12, nous présentons les populations vibrationnelles à la fin du processus en fonction de Δ . Nous remarquons qu'il y a inversion complète des populations dans le niveau final pour un $\Delta \simeq 20,2 \text{ cm}^{-1}$. À la figure 13, nous présentons la différence de phase ($\Delta\varphi$) en fonction de Δ . À partir de cette figure, nous avons évalué graphiquement que les différences de phase entre les maximums pour P_3 et le maximum pour P_2 sur la figure 12 sont égales à $3,14$ rad. Comme pour le cas 1 et 2, le modèle analytique qui prévoyait une différence de phase égale à π rad est vérifié. Encore une fois, nous pouvons conclure que les facteurs de phase ajoutés à t_1 , t_2 et t_C (ϕ_{t_1} , ϕ_{t_2} et ϕ_{t_C}) sont constants.

Cependant, les populations pour le cas 2 et le cas 3 lorsque nous faisons la moyenne entre $\Delta=19,4$ et $20,8 \text{ cm}^{-1}$ ne sont pas en phase, voir la figure 14. Par conséquent, les populations n'oscillent pas entre 0 et 1. Ainsi, le transfert de population de l'état initial $v_g = 0, J = 1$ moyenné sur ces M_J vers l'état final n'est pas optimal. À la figure 15, nous avons mis en graphique le calcul de $\Delta\varphi$ en fonction de Δ . Nous remarquons que sur un grand intervalle de Δ , la phase pour le cas 2 et pour le cas 3 ne varient pas de la même façon. Par conséquent, il doit exister un intervalle de Δ où il y aura superposition cohérente des populations pour le cas 2 et 3. Pour déterminer cet intervalle, nous avons utilisé le modèle analytique. Utilisant les données présentées aux figures 10 et 12, utilisant les différences de phase calculées pour le cas 2 et 3 présentées à la figure 15, nous avons calculées la moyenne des populations en fonction de Δ (voir la figure 16). Par les résultats obtenus du modèle analytique, nous montrons sur cette figure qu'il y a superposition cohérente des populations entre le cas 2 et 3 entre $\Delta=27$ et 28 cm^{-1} , ce qui est de plus confirmé par les simulations numériques. En conclusion, il est possible

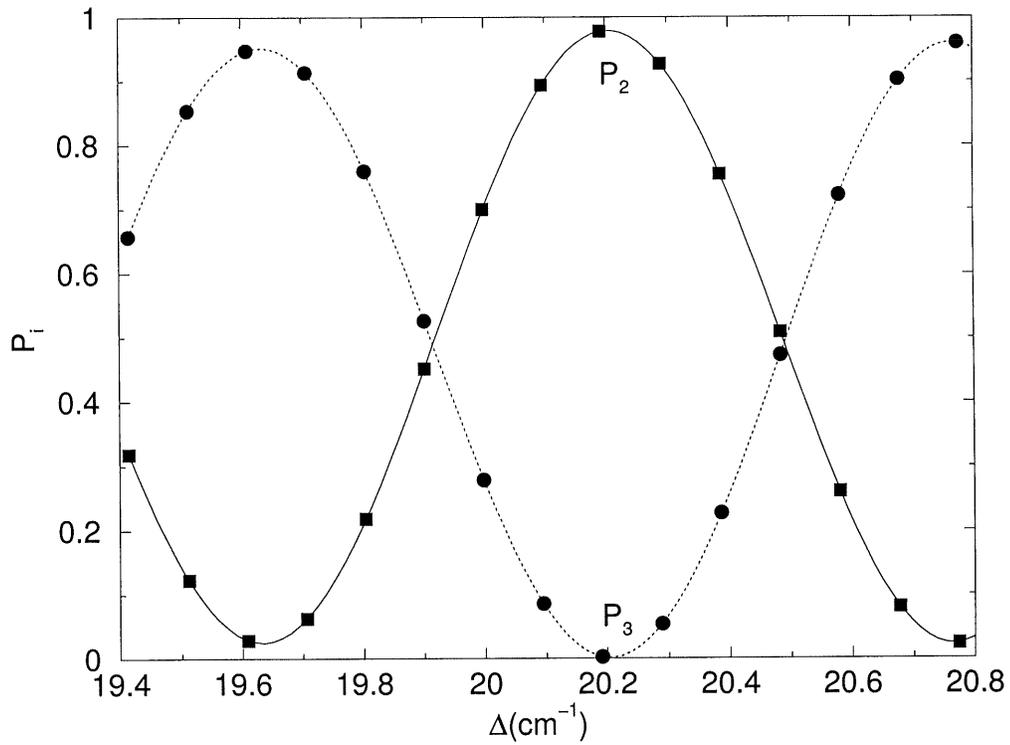


Figure 12: Populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm⁻¹) pour le cas 3: P_2 (trait continu), P_3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

de trouver un intervalle de Δ où la moyenne sur $M_J = -1, 0$ et 1 permet une inversion complète des populations de l'état initial $v_g = 0, J = 1$ vers l'état vibrationnel excité $v_g = 12, J = 3$ de l'état électronique fondamental.

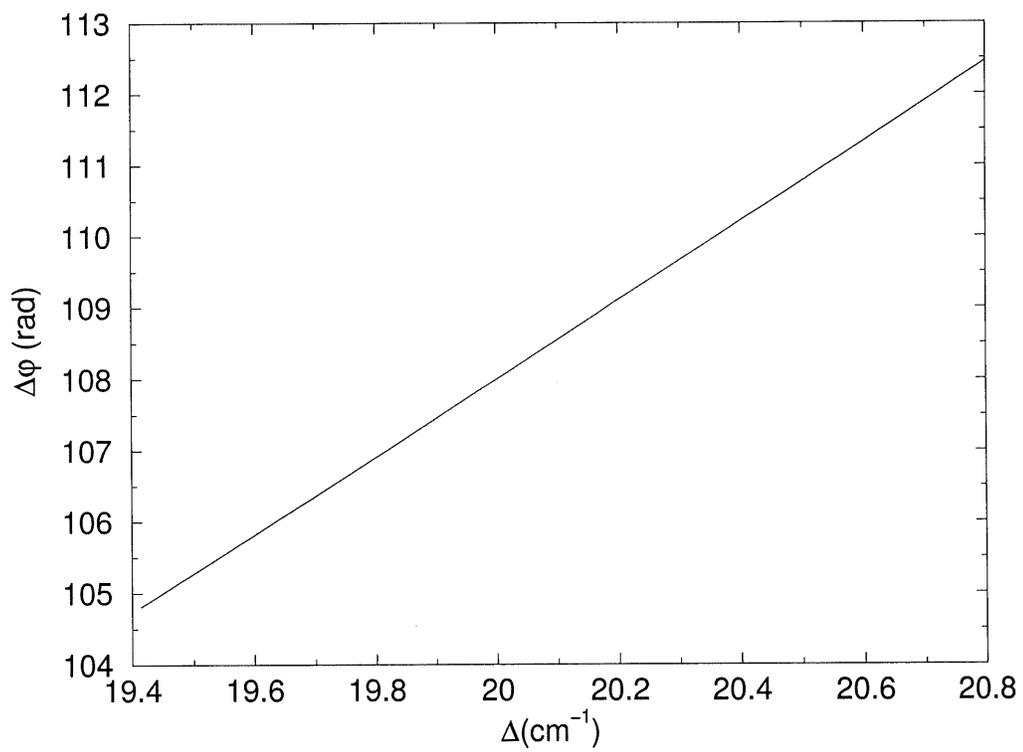


Figure 13: Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm⁻¹) pour le cas 3. Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

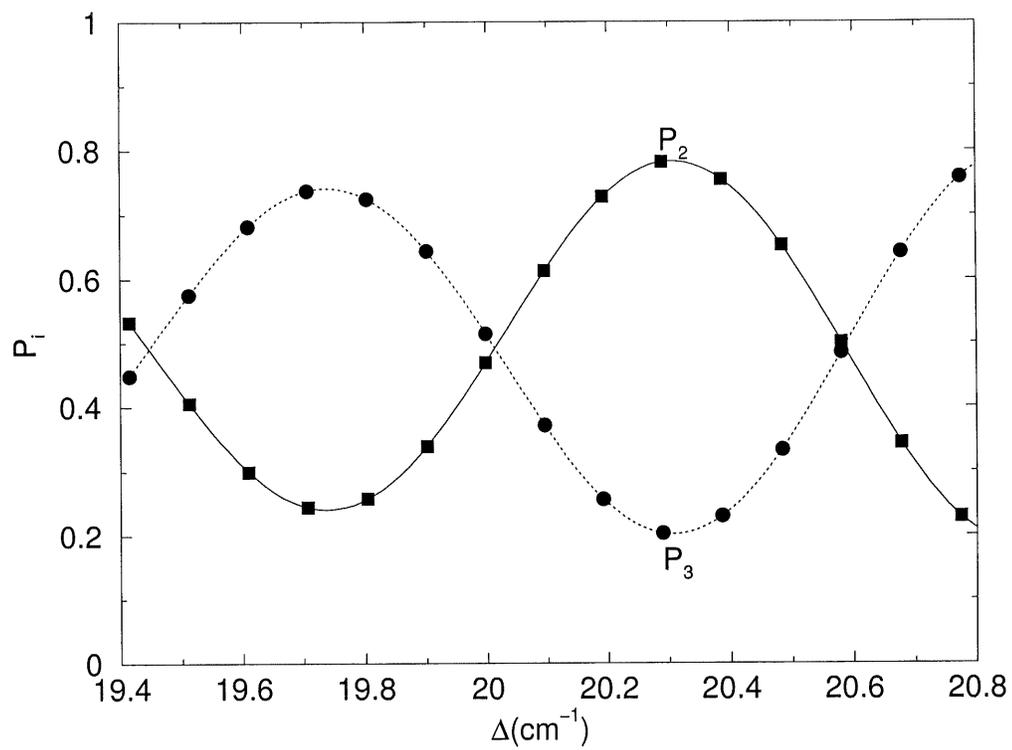


Figure 14: Moyenne des populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm $^{-1}$): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé) (Cas 2 ($M_J=0$: $\frac{1}{3}$), Cas 3 ($M_J=\pm 1$: $\frac{2}{3}$)). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

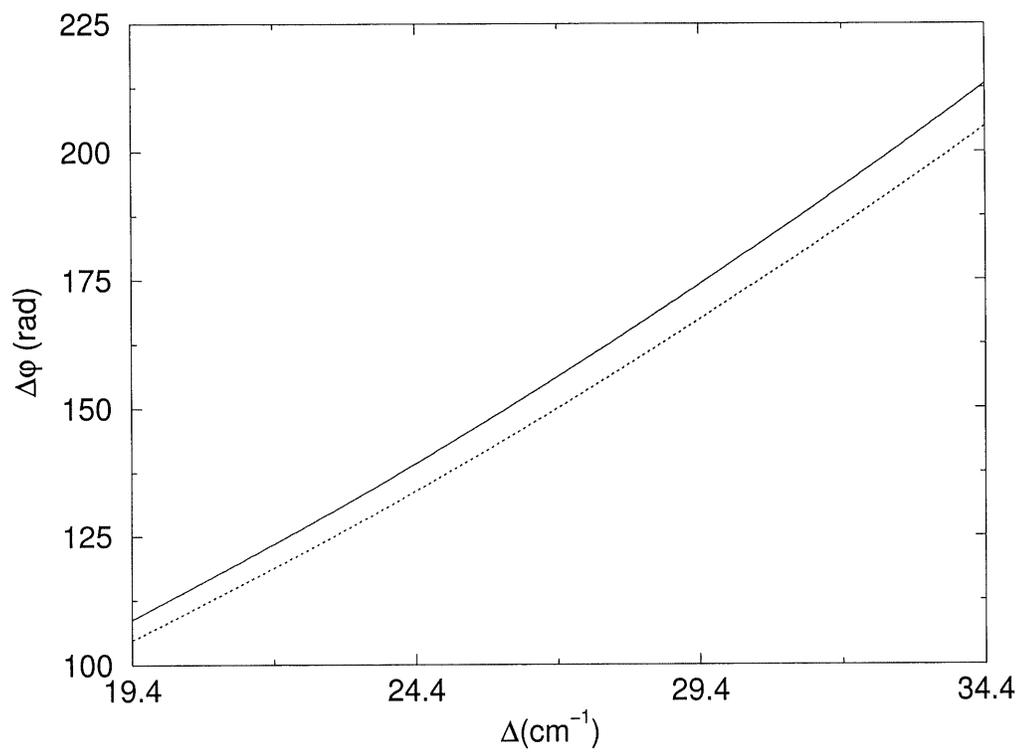


Figure 15: Différence de phase ($\Delta\varphi$, rad) en fonction de Δ (cm^{-1}) pour le cas 2 (trait continu) et 3 (pointillé). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

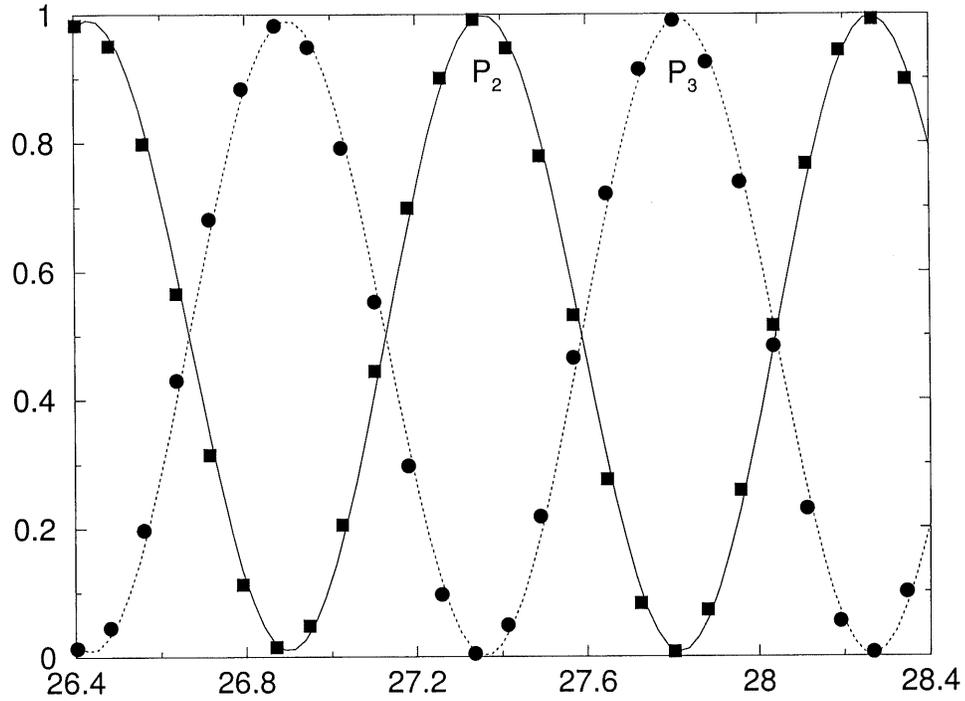


Figure 16: Moyennes des populations vibrationnelles à la fin du champ laser en fonction de Δ (cm $^{-1}$) calculées à l'aide des équations (2.10) et (2.11): P_2 (trait continu), P_3 (pointillé) (Cas 2 ($M_J=0$: $\frac{1}{3}$), Cas 3 ($M_J=\pm 1$: $\frac{2}{3}$)). Résultats obtenus des simulations numériques: P_2 (points carrés), P_3 (points circulaires). Paramètres du champ laser, voir le tableau 5.

2.3 Erreur et incertitude

L'ensemble des résultats présentés sont soumis aux erreurs numériques. Trois causes expliquent ces dernières. La première erreur est due à l'utilisation même d'une méthode numérique. Pour s'assurer de la précision de nos résultats, nous avons fait varier les deux paramètres de cette méthode, soit le Δt et le nombre d'itérations des étapes 2 et 3 (voir la section 1.3). Au tableau 6, nous présentons les populations finales pour le cas 1 pour différents Δt avec 3 itérations. Nous avons choisies de faire nos simulations numériques avec un $\Delta t=2,42 \times 10^{-5}$ fs. Avec ce Δt , nous remarquons au tableau 6 que l'erreur sur les résultats est moins de 1 %. Ceci a été calculé par l'erreur absolue sur les résultats. Par ailleurs, nous remarquons dans ce tableau que les populations du niveau initial P_1 sont invariantes avec le Δt comparativement aux populations du niveau intermédiaire et final. Ceci est du au fait que les populations du niveau intermédiaire et final dépendent de la différence de phase entre le chemin résonant et non-résonant, voir la figure 3. Cette différence de phase s'accumule en fonction du temps. L'intégration numérique de cette phase est ainsi très dépendante de la discrétisation de la grille temporelle, soit Δt . Au tableau 7, nous présentons les populations finales pour le cas 1 en fonction du nombre d'itérations. Nous remarquons que deux itérations (n_{it}) sont suffisantes pour faire converger les résultats. Les résultats ne changeant pas avec une précision de 1×10^{-4} . Pour tous les résultats présentés dans ce chapitre, nous avons donc utilisé un Δt égal à $2,42 \times 10^{-5}$ fs et nous avons itéré deux fois les étapes 2 et 3. Nous nous assurons donc que l'erreur de la méthode numérique est inférieure à 1 %.

La seconde erreur est due à la précision de l'ordinateur lors de l'arrondissement des nombres. Cette incertitude est égale à $2,22 \times 10^{-16}$. L'erreur maximale engendrée par cette incertitude est égale à $N \times 2,22 \times 10^{-16}$, où N est le nombre d'opérations pour résoudre le problème. Comme le nombre d'opérations est égal à 3 pour chaque espacement temporel

Tableau 6: Populations finales en fonction de Δt pour le cas 1. Les paramètres des impulsions lasers utilisées sont à la ligne 1 du tableau 4 et le nombre d'itérations est égale à 3.

Δt (fs)	P_1	P_2	P_3
0,000121	0,0164	0,6344	0,3491
0,0000605	0,0163	0,6644	0,3193
0,0000242	0,0163	0,6727	0,3110
0,00001815	0,0163	0,6734	0,3103

Tableau 7: Populations finales en fonction du nombre d'itérations (n_{it}) pour le cas 1. Les paramètres des impulsions lasers utilisées sont à la ligne 1 du tableau 4 et $\Delta t=2,42 \times 10^{-5}$ fs.

n_{it}	P_1	P_3	P_2
1	0,0163	0,6774	0,3063
2	0,0163	0,6727	0,3110
3	0,0163	0,6727	0,3110
6	0,0163	0,6727	0,3110

(voir la section 1.3), et que le nombre total d'espacement temporel est égal à $N=\frac{t_P}{\Delta t}$ où t_P est le temps du processus laser, soit environ 30 ps (voir les tableaux 4 et 5), l'erreur due à cette incertitude est de l'ordre de 0,0001 %, ce qui est négligeable en comparaison avec l'erreur de la méthode numérique.

La troisième cause d'erreur est beaucoup plus complexe que les deux premières. Celle-ci est due aux approximations que nous avons effectuées dans la description de l'interaction du champ laser avec la molécule. Nous avons vu dans le présent chapitre que l'ajout

de niveaux rotationnels changeaient sensiblement les résultats obtenus (voir la figure 9). Cependant, l'idée d'interférence demeurait et l'efficacité des transitions était inchangé. Pour notre part, la plus grande approximation est d'avoir négligé l'ionisation, Nous avons considéré l'absorption d'un photon par l'impulsion laser "*pompe*" et l'émission stimulé par l'impulsion laser "*Stokes*". Au lieu d'avoir émission stimulée, il pourrait y avoir une seconde absorption d'un photon pour transféré les populations au niveau de H_2^+ , ce qui diminuerait le transfert de population vers l'état final (P_2). Pour réaliser l'expérimentation de ces interférences, l'atome de Rubidium utilisé par Noordam et al. [30, 31, 32] pourrait être facilement envisageable du à la possibilité d'éviter complètement l'ionisation, cette caractéristique étant aussi possible pour les semi-conducteurs [58].

2.4 Conclusion

En conclusion, nous avons démontré qu'il est possible de transférer complètement les populations vibrationnelles de l'état $v_g = 0$ vers l'état $v_g = 12$ pour la molécule d'hydrogène dans son état électronique fondamental. Pour pouvoir effectuer cette inversion, un niveau intermédiaire est utilisé, soit $v_u = 5$ du premier état électronique excité ayant un moment dipolaire avec l'état électronique fondamental.

Deux impulsions lasers ont été utilisées lors de ces processus d'interaction laser-molécule. En modulant la fréquence et l'enveloppe de ces deux impulsions ("*pompe*" et "*Stokes*"), nous montrons qu'il est possible de faire interférer deux chemins quantiques différents qui permettent tous deux le transfert de population de $v_g = 0$ à $v_g = 12$. Ces deux chemins sont deux transitions résonantes successives ou une transition Raman non-résonante. Celle-ci se retrouve temporellement entre les deux transitions résonantes. Nous avons, à l'aide de la théorie de Landau-Zener, fixé les paramètres lasers de sorte qu'il y ait aucune population dans le niveau $v_g = 0$ à la fin du processus. De plus, ces paramètres

ont été ajustés de sorte qu'il y ait possibilité de faire interférer de façon maximale les deux chemins quantiques (50 % de transfert aux deux transitions résonantes). Ainsi, en changeant la fréquence et l'enveloppe des impulsions du champ laser total, il est possible de faire varier les populations du niveau $v_u = 5$ et $v_g = 12$ entre 0 et 1 tout en ayant $P_{v_u=5} + P_{v_g=12} \simeq 1$.

Pour comprendre cette période d'oscillation, nous avons considéré que les trois transitions de notre système étaient indépendantes et qu'elles pouvaient être décrites par des systèmes à deux niveaux. Notre modèle analytique a été développé en combinant la matrice de transition pour système à deux niveaux, la théorie de Landau-Zener et la représentation habillée de photons. À l'aide de ce modèle, nous avons défini des formules analytiques qui permettent de prévoir les populations à la fin du processus d'interaction laser-molécule. Dans ces formules, nous retrouvons les probabilités de transfert de populations pour chacune des transitions avec leur facteur de phase associé, et la différence de phase entre les deux chemins quantiques. Ces facteurs de phase associés aux transitions n'ont pas été considérés. Par contre, en changeant les paramètres lasers, nous avons remarqué que la différence de phase changeait par 3,14 rad lors d'une période d'oscillation des populations des niveaux $v_u = 5$ et $v_g = 12$. Ceci est en accord avec notre modèle analytique qui prévoyait π rad en assumant constants les facteurs de phase ajouté à chacune des transitions. Cette hypothèse s'est avérée exacte. Ce modèle analytique a été de plus utilisé pour mettre en phase deux systèmes indépendants ($M_J = 0$ et $M_J = \pm 1$ avec comme condition initiale $v_g = 0, J = 1$).

Enfin, nous avons répété les calculs de notre système à trois niveaux ro-vibrationnels dans le cas à N niveaux. Nous remarquons que les résultats à la fin du processus ne sont pas les mêmes dans le cas où il y a trois et N niveaux. Cependant, l'idée de faire interférer deux chemins quantiques demeurent et nous pouvons, comme pour le système à trois niveaux, faire osciller les populations du niveau intermédiaire ($v_u = 5$) et final ($v_g = 12$)

de 0 à 1 en faisant varier les paramètres du champ laser tout en ayant $P_{v_u=5} + P_{v_g=12} \simeq 1$.
Par cette comparaison, nous montrons que trois niveaux sont suffisants pour comprendre le processus d'interaction laser-molécule.

CHAPITRE 3

CHLORE: TRANSFERT DES POPULATIONS VIBRATIONNELLES ET ALIGNEMENT

Dans les deux derniers chapitres de cet ouvrage, nous avons montré qu'il est possible d'inverser des populations entre des niveaux vibrationnels en utilisant des résonances entre différents états électroniques. Cependant, il est difficile d'envisager de réaliser ceci expérimentalement. En général, les longueurs d'ondes nécessaires aux résonances électroniques sont beaucoup trop courtes en comparaison à ce que nous offre la technologie actuelle, et surtout, la difficulté expérimentale majeure est que les optiques nécessaires à la manipulation de ces basses longueurs d'onde ne sont pas disponibles. Cependant, les impulsions lasers IR sont amplement disponibles, en partie dû à la technologie Titanium Saphir ($\lambda=800$ nm) et Nd:Yag ($\lambda=1064$ nm) .

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'interaction entre la molécule de chlore et des impulsions lasers intenses IR chirpées. Ces dernières sont polarisées linéairement et pointent toutes deux dans la même direction. Dans le passé, Chelkowski et al. [35, 36] ont développé une technique permettant un transfert efficace des populations vibrationnelles pour les molécules diatomiques symétriques. Dans leur calcul, ils ne tenaient pas compte de l'effet de rotation moléculaire et avaient donc considéré la molécule parallèle au champ laser total. Ce point particulier a mené à de nombreuses critiques de la méthode et c'est pour cette raison que nous proposons ici d'inclure ces effets de rotation dans notre étude. Deux critiques majeures avaient été émises. La première concernait le fait que plusieurs états rotationnels sont peuplés à température ambiante. L'interrogation était la suivante : " Est-il possible de construire un champ laser qui permettra l'inversion des populations

vibrationnelles pour chacun des états rotationnels initiaux ? ”. La seconde portait sur le fait qu’en ajoutant les rotations, plusieurs chemins quantiques sont possibles pour aller d’un état vibrationnel à un autre et des processus d’interférences pourraient briser le transfert de populations.

Tout d’abord, nous allons décrire cette technique que nous nommons CARP - ” *Chirped Adiabatic Raman Passage* ”. Par la suite, nous présenterons les approximations considérées lors de la résolution numérique de l’équation de Schrödinger dépendante du temps à 3D, et la méthode numérique utilisée pour déterminer l’évolution du paquet d’onde au cours du temps. Ces calculs à trois dimensions permettront d’évaluer le taux d’alignement de la molécule dont nous expliquerons le calcul. Puis, nous exposerons nos résultats obtenus. Enfin, nous concluerons le sujet et discuterons des possibilités de cette nouvelle technique.

3.1 CARP - ” *Chirped Adiabatic Raman Passage* ”

Au chapitre 1 et 2, nous avons étudié la possibilité de transférer des populations vibrationnelles en utilisant deux impulsions lasers chirpées en résonance avec un état intermédiaire. Dans le cas de CARP, aucune résonance avec des états électroniques excités n’est considérée. L’inversion des populations est réalisée uniquement par des processus non-résonants. Nous rappelons que par processus Raman non-résonant, les transitions $\Delta v = \pm 1$ sont les plus fortes. Pour démontrer ceci, il s’agit de faire l’expansion du moment dipolaire autour de l’équilibre sur une série de Taylor et de considérer uniquement la dérivée première (celle-ci étant la plus importante pour de petits déplacements) [59, 60].

Nous pourrions alors imaginer coupler les états vibrationnels en utilisant ce processus

Raman sans chirper les impulsions lasers. En appliquant une intensité suffisamment élevée, des populations vibrationnelles pourraient être transférées vers des états excités via l'absorption et l'émission stimulée de plusieurs photons par les étapes séquentielles $\Delta v = 1$. Cependant, ce schéma n'est pas possible du fait de l'anharmonicité du potentiel pour un vrai système moléculaire. En effet, si nous établissons une résonance à deux photons entre $v = 0$ et $v = 1$, nous pourrions alors obtenir une inversion de population par oscillation Rabi. Mais du fait de l'anharmonicité du potentiel, les états $v = 1$ et $v = 2$ ne pourraient être couplés par ces deux photons. Ils se retrouveraient alors hors résonance et ainsi le transfert de population vers les états vibrationnels plus élevés serait nul. Pour cette raison, Chelkowski et al. ont eu l'idée d'adapter temporellement la différence de fréquence entre l'impulsion "pompe" et "Stokes" à cette anharmonicité. Ils ont défini les conditions pour permettre le transfert efficace des populations vers les états vibrationnels excités via une série de transitions $\Delta v = +1$. Nous présentons schématiquement cette technique à la figure 17. Dans notre cas, nous considérons la fréquence de l'impulsion laser "pompe" (ω_P) constante et celle du "Stokes" ($\omega_S(t)$) est modulée vers les fréquences les plus élevées. Sur la figure 17, nous avons $t_0 < t_1 < t_2 < t_3$. À t_0 , $v = 0$ et $v = 1$ sont hors résonance. À t_1 , il y a résonance entre $v = 0$ et $v = 1$. Ensuite, à t_2 , comme à t_1 et t_0 , $v = 1$ et $v = 2$ sont hors résonance. Enfin, à t_3 , $v = 1$ et $v = 2$ sont en résonance. Par la suite, $v = 2$ et $v = 3$ sont en résonance et ainsi de suite. Ceci permet d'inverser les populations vibrationnelles par une série de transitions $\Delta v = +1$. Nous utiliserons cette technique pour inverser les populations vibrationnelles de la molécule de chlore.

3.2 Description du système étudié

Comme nous l'avons mentionné auparavant, pour effectuer des transferts de populations vibrationnelles pour les molécules diatomiques symétriques, nous devons utiliser l'effet Raman, car ces molécules (dont le chlore) ne possèdent pas de moment dipolaire per-

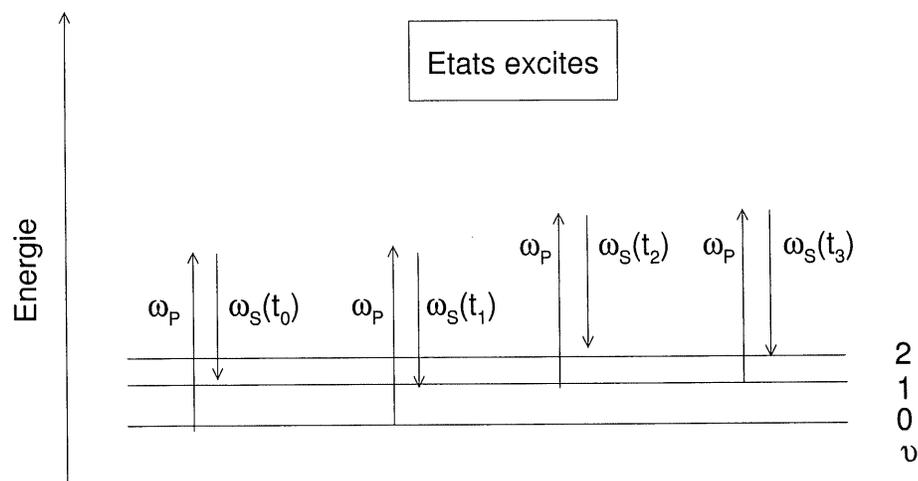


Figure 17: Représentation schématique de CARP - "Chirped Adiabatic Raman Passage" ($t_0 < t_1 < t_2 < t_3$).

manent. Étant donné le grand nombre d'états électroniques pour le chlore, il serait impensable d'inclure tous ces états dans la modélisation de l'interaction Cl_2 -laser [61]. Ainsi, afin de réduire la taille de notre problème numérique, certaines approximations devront être faites. Tout d'abord, nous considérons que le couplage spin-orbite est nul. Étant donné que l'état fondamental est un état singulet ($X^1\Sigma_g^+$), tous les états triplets sont exclus de la modélisation, les transitions radiatives d'un état singulet à un état triplet étant interdites dans cette approximation. Ainsi, seuls les états singulets seront couplés à l'état $X^1\Sigma_g^+$ par le champ laser. En régime non-résonant, nous pouvons utiliser l'approche perturbative qui consiste à remplacer le dipôle induit par la polarisabilité [14]. Ce sera le cas pour les états $^1\Sigma_u^+$. En effet, étant donné que ces états sont de grandes énergies (75000 cm^{-1}) en comparaison avec la fréquence des lasers utilisés (IR: $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$), aucune résonance ne peut-être considérée et donc les transitions radiatives avec ces états seront incluses via l'interaction du champ laser avec la polarisabilité parallèle [21]. Cependant, pour les états $^1\Pi_u$, nous ne pouvons pas traiter les transitions radiatives par l'approche perturbative via la polarisabilité perpendiculaire en raison de la convergence à grande

distance du premier état excité ${}^1\Pi_u$ avec l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ [61]. Cet état excité est répulsif et permet la photodissociation de l'état fondamental. Les transitions radiatives de l'état fondamental vers cet état excité seront traitées exactement via l'interaction du moment dipolaire électronique avec le champ laser. Les autres états ${}^1\Pi_u$ seront négligés dans le calcul en raison du fait que la polarisabilité perpendiculaire sans la contribution du premier état excité ${}^1\Pi_u$ est non disponible dans la littérature. Conformément à ces approximations, l'hamiltonien décrivant l'évolution temporelle comprendra le couplage dipolaire de l'état $X^1\Sigma_g^+$ via l'état ${}^1\Pi_u$ et la polarisabilité parallèle.

3.3 Hamiltonien et fonction d'onde

Le système étudié dans ce chapitre a beaucoup de points communs avec les cas étudiés au chapitre 1. Le problème est encore une fois constitué de deux surfaces couplées par un moment dipolaire électronique. La différence est que pour ce cas, nous n'allons pas développer la fonction d'onde totale sur la base des fonctions vibrationnelles, nous allons résoudre un système d'équations différentielles semblables à l'équation (1.11). Pour le cas de la molécule de chlore, les deux surfaces considérées décrivent l'énergie de l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ et du premier état électronique excité ${}^1\Pi_u$ en fonction de la distance internucléaire [61]. Ces deux états sont couplés par l'interaction du champ laser avec le moment dipolaire électronique [62]. Comme nous l'avons énoncé auparavant, l'interaction dipolaire entre l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$) et les états excités ${}^1\Sigma_u^+$ sera décrit via la polarisabilité parallèle [21]. Tout d'abord, nous introduisons l'hamiltonien indépendant du temps. Celui-ci, pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ s'écrit de la même façon que l'hamiltonien présenté au chapitre 1 pour les états ${}^1\Sigma_{g,u}^+$ (voir la section 1.2). La seule différence est le potentiel utilisé. Nous avons interpolé le potentiel de la littérature [61] à l'aide d'un potentiel de type morse :

$$V_g(R) = 20080,8 \left(1 - e^{-1,0497(R-3,817)}\right)^2. \quad (3.1)$$

À la figure 18, nous présentons ce potentiel approché et les points extraits de l'article de Peyerimhoff et al. [61]. Nous remarquons que notre potentiel approché est exact pour les $R < 5$ u.a. Lorsque $R = 5$ u.a., l'énergie est de l'ordre de 12000 cm^{-1} , énergie correspondant aux états vibrationnels environ égaux à $v \simeq 25$. Nous verrons plus tard dans le texte que nous nous intéressons à des états vibrationnels qui sont au maximum de cet ordre d'énergie et nous pouvons avoir confiance en notre potentiel approché. L'avantage d'utiliser un potentiel approché est que nous nous assurons d'avoir une fonction parfaitement lisse.

Pour l'état ${}^1\Pi_u$, le potentiel moléculaire sera décrit par l'équation suivante [63] :

$$V_u(R) = 10450,0 \left(e^{-2,662(R-3,757)} \right) + 20080,8 \quad (3.2)$$

Dans les deux équations précédentes (voir les équations (3.1) et (3.2)), l'unité du potentiel est le cm^{-1} et R est en u.a., où 1 u.a. est égal à $5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$ ($1 \times 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$). Pour l'état ${}^1\Pi_u$, il n'y a pas que le potentiel qui change. Comme la projection du moment orbital électronique sur l'axe de la molécule est non nulle pour l'état ${}^1\Pi_u$, l'hamiltonien rotationnel diffère de celui utilisé pour les états ${}^1\Sigma$. Pour démontrer ceci, nous allons écrire l'hamiltonien rotationnel sous la forme la plus générale pour le cas des molécules diatomiques, soit :

$$\mathcal{H}_{ROT}(R, \theta, \phi, \chi = 0) = \frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2} R^2} \hat{R}_{rot}^2, \quad (3.3)$$

où μ_{Cl_2} est la masse réduite ($\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_{Cl^{35}}}{2}$) de la molécule de chlore pour l'isotope 35 et R la distance internucléaire. Comme au chapitre 1, les angles θ , ϕ et χ sont les angles d'Euler et seuls θ et ϕ sont nécessaires pour décrire la position de la molécule dans l'espace car celle-ci est diatomique. Ainsi, nous considérons comme variables les angles θ et ϕ et nous posons $\chi = 0$. Le vecteur \hat{R}_{rot} est défini par l'équation suivante :

$$\hat{R}_{rot} = \hat{J} - \hat{L} - \hat{S}. \quad (3.4)$$

Dans l'équation précédente, \hat{J} est le moment angulaire total, \hat{L} est le moment orbitalaire

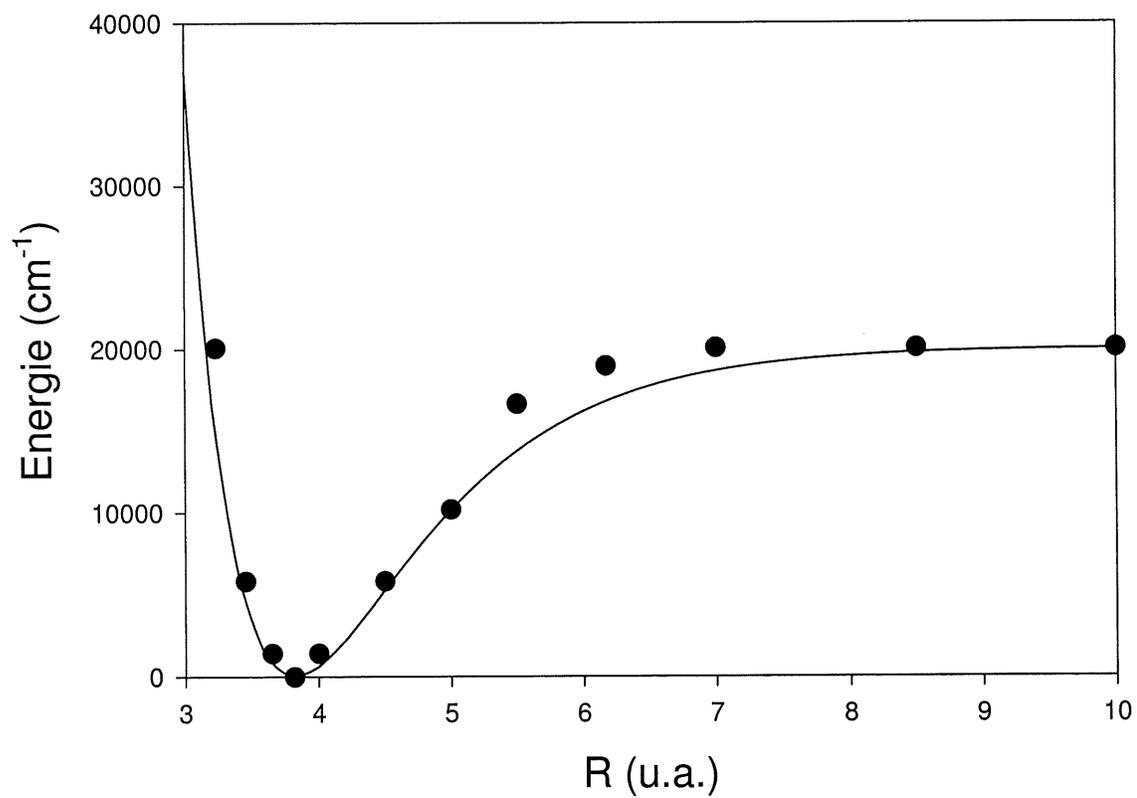


Figure 18: Potentiel pour l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ de Cl_2 en fonction de la distance internucléaire; équation (3.1) (trait plein); Peyerimhoff et al. [61] (cercle).

électronique et \hat{S} est le moment de spin. Dans notre cas, les deux états électroniques considérés ont une valeur de spin nulle, ainsi \hat{S} est nul. Pour ce qui est de \hat{L} , nous avons $\hat{L} = 0$ pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ et $\hat{L} \neq 0$ pour l'état $^1\Pi_u$. Ainsi, pour les états $^1\Sigma$, le vecteur de rotation \hat{R}_{rot} est égal à \hat{J} . Nous retrouvons donc l'hamiltonien rotationnel posé au chapitre 1, voir l'équation (1.6). Par contre, pour l'état $^1\Pi_u$, nous obtenons $\hat{R}_{rot} = \hat{J} - \hat{L}$. Définissant l'axe de la molécule comme étant z , et comme il n'y a aucun moment angulaire de rotation par rapport à cet axe, nous pouvons écrire [64] :

$$\hat{R}_{rot}^2 = \hat{R}_{rot}^2(x) + \hat{R}_{rot}^2(y) \quad (3.5)$$

où x et y sont les deux axes perpendiculaires à l'axe de la molécule (z). En insérant l'équation (3.4) dans l'équation précédente, nous obtenons :

$$\hat{R}_{rot}^2 = \left[(\hat{J}_x - \hat{L}_x)^2 + (\hat{J}_y - \hat{L}_y)^2 \right]. \quad (3.6)$$

En définissant les opérateurs suivants :

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \quad (3.7)$$

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad (3.8)$$

et en utilisant la décomposition des vecteurs \hat{J} et \hat{L} sur les axes x, y, z , nous obtenons :

$$\hat{R}_{rot}^2 = \left(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z\hat{L}_z + \hat{L}_z^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+ \right) - \left(\hat{J}_+\hat{L}_- + \hat{J}_-\hat{L}_+ \right) \quad (3.9)$$

Dans l'équation précédente, J_z est la projection du moment angulaire total sur l'axe moléculaire (z) et L_z est la projection du moment orbital électronique sur ce même axe. Pour les états singulets, la valeur de la projection de J_z (Ω) est égale à la valeur de la projection de L_z (Λ). En revanche, pour les états $^1\Pi$, cette projection est égale à ± 1 . L'équation (3.9) contient trois termes qui sont mis entre parenthèse. Nous ne considérons que le premier terme de cette équation, les deux derniers termes étant négligés. Le deuxième terme est négligé dû au fait que celui-ci est constant avec le nombre J . Le

dernier terme de l'équation précédente correspond à la levée de dégénérescence entre l'état ayant une projection (L_z) égale à 1 et -1. Pour simplifier nos calculs, nous ne tiendrons pas compte de cet effet. Ainsi, l'hamiltonien rotationnel considéré pour l'état ${}^1\Pi_u$ est le suivant :

$$\mathcal{H}_{ROT}(R, \theta, \phi, \chi = 0) \simeq \frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2} R^2} \left(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z \hat{L}_z + \hat{L}_z^2 \right) \quad (3.10)$$

Les fonctions propres de cet opérateur sont définies comme suit :

$$D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{-i\chi M}, \quad (3.11)$$

avec $M' = M_J$ et $M = \Omega$. Nous devons ajouter le facteur $\left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ devant cette fonction afin qu'elle soit normalisée à 1 lorsque $\chi = 0$. Les valeurs propres associées à ces fonctions propres (avec comme hamiltonien l'équation (3.10)) sont définies comme suit pour les états ${}^1\Pi$:

$$E_J^{1\Pi}(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2} R^2} [J(J+1) - 1]. \quad (3.12)$$

De l'équation précédente, nous pouvons conclure que les états ${}^1\Pi$ ne possèdent pas l'état rotationnel $J = 0$ car l'énergie cinétique ne peut-être négative. Maintenant que nous avons établi les différentes composantes des hamiltoniens indépendants du temps (pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ et ${}^1\Pi_u$ du chlore), nous allons décrire l'hamiltonien d'interaction utilisé. Comme nous l'avons énoncé auparavant, cet hamiltonien d'interaction inclue le moment dipolaire électronique entre l'état $X^1\Sigma_g^+$ et l'état ${}^1\Pi_u$ [62], et la polarisabilité parallèle pour les états ${}^1\Sigma_u$ [21]. Comme au chapitre 1, nous choisissons l'axe Z comme axe de polarisation du champ laser qui est aussi l'axe de quantification du vecteur \hat{J} (\hat{J}_Z) avec comme valeurs propres les projections M_J . L'hamiltonien d'interaction s'écrit donc ainsi :

$$H_{int}(R, \theta, t) = \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) \sin \theta - \frac{1}{2} \alpha_{\parallel}(R) \mathcal{E}(t)^2 \cos^2 \theta \quad (3.13)$$

Dans l'équation précédente, $\mu_{g \rightarrow u}(R)$ est le moment dipolaire électronique entre l'état $X^1\Sigma_g^+$ et l'état ${}^1\Pi_u$ tandis que $\alpha_{\parallel}(R)$ est la polarisabilité parallèle. En présence de

cette interaction, nous obtenons une superposition de l'état g avec l'état u . Nous allons, comme au chapitre 1, développer les fonctions qui décrivent cette superposition d'états sur les fonctions angulaires appropriées. Pour l'état $X^1\Sigma_g^+$, cette superposition s'écrit de la même façon qu'au chapitre 1 (voir les équations (1.4) et (1.5)), soit :

$$\Psi_g(R, \theta, \phi, t) = \sum_J \sum_{M_J} \frac{\Phi_{g,J,M_J}(R, t)}{R} Y_J^{M_J}(\theta, \phi). \quad (3.14)$$

Quant à l'état $^1\Pi_u$, cette superposition ne peut-être écrite sur les harmoniques sphériques. Nous devons utilisé les fonctions définies par l'équation (3.11), soit :

$$\begin{aligned} \Psi_u(R, \theta, \phi, t) = & \sum_J \sum_{M_J} \frac{\Phi_{u,J,M_J}(R, t)}{R} \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{D_{M_J,1}^J(\phi, \theta) + D_{M_J-1}^J(\phi, \theta)}{\sqrt{2}} \right] \\ & + \sum_{J'} \sum_{M_{J'}} \frac{\Phi_{u,J,M_{J'}}(R, t)}{R} \left(\frac{2J'+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{D_{M_{J'},1}^{J'}(\phi, \theta) - D_{M_{J'}-1}^{J'}(\phi, \theta)}{\sqrt{2}} \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Nous remarquons dans l'équation précédente que la fonction est développée sur une combinaison positive et négative des fonctions $D_{M_J, \pm 1}^J(\phi, \theta)$. La combinaison positive étant une fonction anti-symétrique lorsque la parité du J est pair et symétrique lorsque la parité du J est impair et vice versa pour la combinaison négative ¹. Ceci est expliqué en détail à l'annexe A, voir la section A.3.

De la même manière qu'au chapitre 1, nous calculons analytiquement les éléments matriciels associés à l'hamiltonien d'interaction (3.13). Tout d'abord, nous présentons les termes angulaires qui représentent l'interaction de la molécule dans son état électronique fondamental ($X^1\Sigma_g^+$) avec la polarisabilité parallèle, obtenu par le calcul suivant :

$$I_{J'-J}^{\Sigma} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} Y_{J'}^{M_{J'}}(\theta, \phi) \cos^2 \theta Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta \quad (3.16)$$

où J' peut-être égal à $J+2$, J et $J-2$. À l'annexe A, voir la section A.2, ces termes angulaires sont calculés à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [42]. Dans le présent

¹Pour les états $^1\Sigma$, lorsque le J est pair, la fonction est symétrique et lorsque le J est impair, la fonction est anti-symétrique. Pour les états $^1\Pi$, ce qui nous intéresse ici, chaque J peut avoir une fonction symétrique et anti-symétrique.

chapitre, nous ne donnons que les résultats obtenus, soient :

$$I_{+2}^{\Sigma}(J, M_J) = \left[\frac{((J+1)^2 - M_J^2)((J+2)^2 - M_J^2)}{(2J+5)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2J+3}, (\Delta J = +2) \quad (3.17)$$

$$I_0^{\Sigma}(J, M_J) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[\frac{-3M_J^2 + J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \right], (\Delta J = 0) \quad (3.18)$$

$$I_{-2}^{\Sigma}(J, M_J) = \left[\frac{((J-1)^2 - M_J^2)(J^2 - M_J^2)}{(2J-3)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2J-1}, (\Delta J = -2) \quad (3.19)$$

Maintenant, nous présentons les termes angulaires décrivant l'interaction entre l'état $^1\Sigma_g^+$ et l'état $^1\Pi_u$. Ces termes se calculent par l'intégrale suivante :

$$T_{J'-J}^{\Omega=\pm 1}(J, M_J) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \left(\frac{2J'+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} D_{M_J \Omega=\pm 1}^{J' *}(\phi, \theta, 0) \sin \theta Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta, \quad (3.20)$$

où J' peut-être égal à $J+1$, J et $J-1$. À l'annexe A, voir la section A.3, ces termes angulaires sont calculés à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [42]. Dans le présent chapitre, nous ne donnons que les résultats obtenus, soient :

$$T_{+1}^{\Omega=\pm 1}(J, M_J) = \Omega \left[\frac{(J+1)^2 - M_J^2}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J+2)}{(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, (\Delta J = +1) \quad (3.21)$$

$$T_0^{\Omega=\pm 1}(J, M_J) = -\frac{M_J}{[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}}, (\Delta J = 0) \quad (3.22)$$

$$T_{-1}^{\Omega=\pm 1}(J, M_J) = -\Omega \left[\frac{J^2 - M_J^2}{(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J-1)}{J} \right]^{\frac{1}{2}}, (\Delta J = -1) \quad (3.23)$$

Nous remarquons dans les équations précédentes que les termes angulaires pour les transitions radiatives $\Delta J = +1$ et -1 sont dépendants de la valeur projection du moment orbital électronique, soit $\Omega = \Lambda = \pm 1$ tandis que les transitions $\Delta J = 0$ sont indépendantes de cette projection. Du développement de la fonction d'onde décrivant l'état $^1\Pi_u$, voir l'équation (3.15), et des résultats pour les couplages angulaires entre l'état $X^1\Sigma_g^+$ et l'état $^1\Pi_u$, nous pouvons conclure que pour les transitions $\Delta J = \pm 1$, c'est la combinaison négative de l'équation (3.15) qui sera peuplé tandis que ce sera la combinaison

positive pour les transitions $\Delta J = 0$. Pour avoir plus d'explications sur les raisons de cette sélectivité lors des transitions radiatives entre l'état $X^1\Sigma_g^+$ et l'état $^1\Pi_u$, voir la section A.3. Connaissant maintenant les termes angulaires pour les transitions radiatives, nous pouvons conclure que si la condition initiale de l'état fondamental est un J pair, seulement les J pairs de cet état seront peuplés et vice versa si la condition initiale est impair. Une transition $\Delta J=0$ de l'état $X^1\Sigma_g^+$ vers l'état $^1\Pi_u$ ne peut pas être suivie d'une transition $\Delta J=\pm 1$ de cet état $^1\Pi_u$ vers l'état $X^1\Sigma_g^+$. Ceci peut-être expliqué de la façon suivante. Par exemple, si le J initial de l'état $X^1\Sigma_g^+$ est pair, la fonction d'onde rotationnelle est symétrique. Par transition $\Delta J=0$, nous peuplons la combinaison positive de l'équation (3.15), fonction d'onde rotationnelle anti-symétrique. Nous ne pouvons retourner vers l'état $X^1\Sigma_g^+$ par une transition $\Delta J = \pm 1$ car ceci impliquerait une transition entre état rotationnel de même symétrie.

Maintenant que les termes angulaires sont connus pour les transitions radiatives de notre système, que l'énergie rotationnelle de nos deux états électroniques est connue et en considérant le résultat de l'équation (1.13), nous pouvons écrire le système d'équations différentielles couplées à résoudre, soit :

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \Phi_{g,J,M_J}}{\partial t} &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_g(R) + E_J^{1\Sigma}(R) - \frac{\mathcal{E}(t)^2 \alpha_{\parallel}(R)}{2} \right] \Phi_{g,J,M_J} \\
&- \frac{\mathcal{E}(t)^2 \alpha_{\parallel}(R)}{2} \left[I_{+2}^{\Sigma} \Phi_{g,J+2,M_J} + I_{-2}^{\Sigma} \Phi_{g,J-2,M_J} \right] \\
&+ \sqrt{2} \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) \left[|T_{+1}| \Phi_{u,J+1,M_J} + T_0 \Phi_{u,J,M_J} - |T_{-1}| \Phi_{u,J-1,M_J} \right],
\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \Phi_{u,J',M_J}}{\partial t} &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_u(R) + E_{J'}^{1\Pi}(R) \right] \Phi_{u,J',M_J} \\
&+ \sqrt{2} \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) \left[|T_{+1}| \Phi_{g,J'+1,M_J} - |T_{-1}| \Phi_{g,J'-1,M_J} \right],
\end{aligned} \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \Phi_{u,J'',M_J}}{\partial t} &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_u(R) + E_{J''}^{1\Pi}(R) \right] \Phi_{u,J'',M_J} \\
&+ \sqrt{2} \mu_{g \rightarrow u}(R) \mathcal{E}(t) T_0 \Phi_{g,J'',M_J},
\end{aligned} \tag{3.26}$$

où $\Phi_{g/u,J,M_J}$ dépendent de R et t , et où les termes angulaires I (voir les équations (3.17) à (3.19)) et T (voir les équations (3.21) à (3.23)) dépendent de J et M_J . Dans les équations précédentes, $V_{g/u}(R)$ sont définis par les équations (3.1) et (3.2). $E_J^{1\Sigma}(R)$ est définie au chapitre 1, voir l'équation (1.8), et $E_J^{1\Pi}(R)$ est donné par l'équation (3.12). Pour résoudre ce système d'équations différentielles couplées, nous avons choisi la méthode "Split-Operator" [65, 66] que nous allons détailler à la section suivante.

3.4 Évolution du paquet d'onde : Méthode "Split-Operator"

L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \mathcal{H}(\mathbf{R}, t) \Psi(\mathbf{R}, t), \quad (3.27)$$

avec \mathbf{R} les coordonnées du système. La solution de cette équation est donc :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \mathcal{T}_o e^{\int_0^t \frac{-i}{\hbar} \mathcal{H}(\mathbf{R}, t) dt} \Psi(\mathbf{R}, 0). \quad (3.28)$$

Très peu de systèmes ont une solution analytique à cette équation, et celle-ci doit être résolue numériquement. Afin de résoudre l'équation (3.28), l'intégrale de l'exponentielle peut-être discrétisée sur une grille temporelle. Par cette discrétisation, l'équation précédente s'écrit donc comme suit :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) \simeq \mathcal{T}_o e^{\frac{-i}{\hbar} \mathcal{H}(\mathbf{R}, t) \Delta t} \Psi(\mathbf{R}, 0), \quad (3.29)$$

avec \mathcal{T}_o l'opérateur d'ordre de temps ("time ordering operator") [65, 66]. La méthode "Split-Operator" que nous allons utiliser pour résoudre l'équation d'évolution consiste à séparer l'hamiltonien en différentes composantes et à appliquer celles-ci de façon indépendante. Par exemple, écrivons que $\mathcal{H} = \mathcal{A} + \mathcal{B}$, la résolution de l'équation précédente est basée sur la séparation des opérateurs par la règle du produit de Trotter [67], et la façon de faire la plus utilisée est la suivante [65, 66] :

$$e^{\frac{-i}{\hbar} (\mathcal{A} + \mathcal{B}) \Delta t} = e^{\frac{-i}{\hbar} \frac{\mathcal{B}}{2} \Delta t} e^{\frac{-i}{\hbar} \mathcal{A} \Delta t} e^{\frac{-i}{\hbar} \frac{\mathcal{B}}{2} \Delta t} + E(\Delta t^3), \quad (3.30)$$

où $E(\Delta t^3)$ est l'erreur due à la décomposition de l'exponentielle sur ces opérateurs.

Pour notre cas, $\Psi(\mathbf{R}, t)$ est un vecteur colonne contenant les blocs de fonctions d'ondes nucléaires $\Phi_{g,J,M_J}(R, t)$, $\Phi_{u,J',M_J}(R, t)$ et $\Phi_{u,J'',M_J}(R, t)$, voir les équations (3.24) à (3.26). Dans nos calculs, nous traiterons que les cas où initialement la condition rotationnelle est paire. Nous pouvons donc écrire notre fonction d'onde de la façon suivante :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \begin{bmatrix} [\Phi_{g,J,M_J}(R, t)] \\ [\Phi_{u,J',M_J}(R, t)] \\ [\Phi_{u,J'',M_J}(R, t)] \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Notre hamiltonien est une matrice dont l'ordre est fixé par le nombre de fonctions d'ondes nucléaires considérées dans le calcul. Nous le représentons par une matrice 3X3, correspondant au vecteur colonne ci-haut de dimension 3X1. Nous associons à \mathcal{B} la matrice comprenant l'opérateur cinétique de vibration. Cette matrice est diagonale et peut-être représentée comme suit :

$$(B) = \begin{bmatrix} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right] & 0 & 0 \\ 0 & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right] & 0 \\ 0 & 0 & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{Cl_2}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right] \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

Pour sa part, \mathcal{A} est la matrice contenant les opérateurs cinétiques de rotation, les potentiels moléculaires, et l'hamiltonien d'interaction avec ces termes angulaires I et T . Cette matrice \mathcal{A} est à nouveau fractionner sur chacune de ses composantes (voir l'équation (3.30)) de la manière suivante :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3, \quad (3.33)$$

avec \mathcal{A}_1 la matrice contenant les énergies cinétiques de rotation et les potentiels moléculaires, soit :

$$\mathcal{A}_1 = \begin{bmatrix} [V_g(R) + E_J^{1\Sigma}(R)] & 0 & 0 \\ 0 & [V_u(R) + E_{J'}^{1\Pi}(R)] & 0 \\ 0 & 0 & [V_u(R) + E_{J''}^{1\Pi}(R)] \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

Cette matrice est diagonale comme la matrice représentant l'énergie cinétique de vibration. \mathcal{A}_2 et \mathcal{A}_3 quant à elles sont des matrices ayant des éléments non-diagonaux non nuls représentant le couplage des états rotationnels. \mathcal{A}_2 décrit l'interaction de l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ avec la polarisabilité parallèle tandis que la matrice \mathcal{A}_3 est la matrice représentant l'interaction de l'état $X^1\Sigma_g^+$ avec l'état $^1\Pi_u$ via le moment dipolaire électronique. Nous pouvons schématiser ces matrices de la façon suivante, soit pour \mathcal{A}_2 :

$$\mathcal{A}_2 = -\frac{\mathcal{E}(t)^2\alpha_{\parallel}(R)}{2} \begin{bmatrix} [I_{+2}^{\Sigma}, I_{+0}^{\Sigma}, I_{-2}^{\Sigma}] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.35)$$

$[I_{+2}^{\Sigma}, I_{+0}^{\Sigma}, I_{-2}^{\Sigma}]$ est une matrice contenant des éléments diagonaux (I_{+0}^{Σ}) et des éléments non-diagonaux ($I_{+2}^{\Sigma}, I_{-2}^{\Sigma}$) qui permettent les couplages via la polarisabilité parallèle entre les différents états rotationnels du bloc de fonctions qui représentent l'état $X^1\Sigma_g^+$, soit $[\Phi_{g,J,M_J}(R, t)]$ de l'équation (3.31). Pour sa part, \mathcal{A}_3 est représenté comme suit :

$$\mathcal{A}_3 = +\sqrt{2}\mu_{g\rightarrow u}(R)\mathcal{E}(t) \begin{bmatrix} 0 & [|T_{+1}|, -|T_{-1}|] & [T_0] \\ [|T_{+1}|, -|T_{-1}|] & 0 & 0 \\ [T_0] & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.36)$$

$[|T_{+1}|, -|T_{-1}|]$ et $[T_0]$ sont des matrices qui contiennent les termes angulaires lors de transitions radiatives $\Delta J = 0, \pm 1$ via le moment dipolaire $\mu_{g\rightarrow u}(R)$. La matrice $[|T_{+1}|, -|T_{-1}|]$ permet le couplage entre les blocs de fonctions $[\Phi_{g,J,M_J}(R, t)]$ et $[\Phi_{u,J',M_J}(R, t)]$ tandis que la matrice $[T_0]$ permet le couplage entre les blocs de fonctions $[\Phi_{g,J,M_J}(R, t)]$ et $[\Phi_{u,J'',M_J}(R, t)]$. L'équation à résoudre peut donc s'écrire comme suit :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) \simeq \mathcal{T}_0 e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{B}\Delta t} e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{A}_1\Delta t} e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{A}_3\Delta t} e^{\frac{-i}{\hbar}\mathcal{A}_2\Delta t} e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{A}_3\Delta t} e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{A}_1\Delta t} e^{\frac{-i}{2\hbar}\mathcal{B}\Delta t} \Psi(\mathbf{R}, 0). \quad (3.37)$$

Ce fractionnement du hamiltonien a été judicieusement choisi afin de séparer l'opérateur cinétique de vibration, défini dans l'espace des impulsions et les opérateurs \mathcal{A}_i ($i = 1, 2, 3$)

sont évalués dans l'espace des positions. La relation entre l'espace des impulsions et des positions pour l'opérateur cinétique de vibration s'écrit comme suit :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} = \hat{p}^2. \quad (3.38)$$

Par transformée de Fourier rapide de nos fonctions d'ondes nucléaires $\Phi_{g/u,J,M_J}(R, t)$, nous pouvons appliquer ce dernier opérateur dans l'espace des impulsions. L'avantage de traiter l'opérateur cinétique de vibration dans cet espace est que celui-ci devient un nombre au lieu d'être une dérivée seconde.

Deux propriétés sont très utiles pour résoudre l'équation (3.37). La première s'écrit comme suit :

$$[\mathcal{G}] = [\mathcal{U}] e^{[\mathcal{G}_D]} [\mathcal{U}]^T, \quad (3.39)$$

où $[\mathcal{U}]$ est la matrice obtenue lors de la diagonalisation de la matrice $[\mathcal{G}]$ et $[\mathcal{G}_D]$ contient les éléments diagonaux obtenus de cette dernière opération. Pour sa part, $[\mathcal{U}]^T$ est la matrice transposée de $[\mathcal{U}]$. La deuxième propriété que nous utilisons est que l'exponentielle d'une matrice diagonale est une matrice diagonale avec comme éléments matriciels les exponentiels des éléments diagonaux (λ_i) de la matrice $[\mathcal{G}_D]$, soit :

$$e^{[\mathcal{G}_D]} = [e^{\lambda_i}]. \quad (3.40)$$

\mathcal{B} et \mathcal{A}_1 étant des matrices diagonales, nous pouvons directement utiliser l'équation précédente lors de la propagation du paquet d'onde via l'équation (3.37). Alors que comme \mathcal{A}_2 et \mathcal{A}_3 sont des matrices non-diagonales, nous utilisons la propriété de l'équation (3.39). Nous avons séparé la matrice \mathcal{A} en ces différentes composantes i pour nous éviter de diagonaliser cette matrice pour chacun des points de la grille spatiale et chacun des pas temporelles.

L'initialisation du calcul se fait à l'aide des fonctions propres de l'hamiltonien stationnaire de l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$, soit la partie non dépendante du temps de l'équation (3.24).

Nous allons utiliser la notation suivante pour décrire ces fonctions $\psi_{\Sigma}^{v,J}(R)$. La méthode de Numerov est utilisée pour calculer ces fonctions [44]². L'initialisation peut donc s'écrire comme suit :

$$\Psi(\mathbf{R}, t = 0) = \Phi_{g,J,M_J}(R, t = 0) = \psi_{\Sigma}^{v=0,J}(R). \quad (3.41)$$

Dans l'équation précédente, nous remarquons que l'initialisation du calcul se fait via l'état vibrationnel $v_g=0$. En effet, cet état est le plus peuplé à température ambiante. À l'aide de ces fonctions, nous pouvons calculer en tout temps les populations vibrationnelles lors du processus d'interaction laser-molécule. Ceci se fait par la projection des états $\psi_{\Sigma}^{v,J}(R)$ sur les fonctions nucléaires $\Phi_{g,J,M_J}(R, t)$, soit :

$$P_{v_g}(t) = \sum_J \left| \int_{R_{min}}^{R_{max}} \psi_{\Sigma}^{v,J*}(R) \Phi_{g,J,M_J}(R, t) dR \right|^2. \quad (3.42)$$

L'intégrale précédente est réalisée à l'aide de la méthode des trapèzes [44]. Comme l'état $^1\Pi_u$ est un état dissociatif, il se peut que les états vibrationnels photodissocient via cet état. Pour éviter la réflexion du paquet d'onde à la limite de la boîte, nous appliquons un absorbeur sur le paquet d'onde en $R = R_{max}$ à chacun des pas de temps [68]. Ainsi, nous pouvons connaître la probabilité de photodissociation à la fin du processus d'interaction laser-molécule.

Le calcul d'évolution temporelle défini par l'équation (3.37) se fait sur une grille radiale. Cette grille est bornée par $R_{min}=2$ u.a. et $R_{max}=13.2$ u.a. (1 u.a.= $0,529 \times 10^{-11}$ m). L'espacement radial choisi est $dR=0,025$ u.a., ce qui correspond à 448 points. Pour ce qui est de l'espacement temporel, Δt , celui-ci équivaut à 0,0121 fs. D'après les travaux précédents sur le chlore dans notre groupe, nous savons que ces pas radiaux et temporels sont suffisants [69, 70]. Pour s'en assurer, nous avons fait le test suivant. Nous avons vérifié que la norme et l'énergie sont conservées lors de l'évolution temporelle du paquet d'onde sans la présence d'un champ laser. Le nombre de fonctions d'ondes nucléaires

²Le programme permettant le calcul des états propres de l'état $^1\Sigma_g^+$ a été mis à ma disposition par M. Zamojski.

pris en compte dans le calcul est égal à 182, soit 61 fonctions pour $\Phi_{g,J,M_J}(R, t)$ ($J = 0$ à $J = 120$, $\Delta J = 2$) et $\Phi_{u,J',M_J}(R, t)$ ($J = 1$ à $J = 121$, $\Delta J = 2$), et 60 fonctions pour $\Phi_{u,J'',M_J}(R, t)$ ($J = 2$ à $J = 120$, $\Delta J = 2$), voir l'équation (3.31). Notre hamiltonien est une matrice d'ordre 182.

À la section prochaine, nous décrirons le champ électrique de nos impulsions lasers utilisé dans les équations d'évolution temporelle. Ce nombre de fonctions assure qu'il y ait moins de $P=1 \times 10^{-10}$ dans le niveau rotationnel le plus élevé tout au long du processus d'interaction laser-molécule.

3.5 Description du champ laser

Le champ laser utilisé dans ce chapitre est très semblable à celui utilisé lors des simulations numériques pour le système à trois niveaux (voir section 1.4). Il est encore de polarisation linéaire et contient deux impulsions différentes, "pompe" et "Stokes". Le champ laser s'écrit comme suit :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}^o \left[f_P(t) \sin(\omega_P t) + f_S(t) \sin\left(\omega_S t + \frac{1}{2}\beta_S t^2\right) \right]. \quad (3.43)$$

Dans ce chapitre, $\mathcal{E}^o = 0,0239$ u.a., ce qui est équivalent à une intensité de 2×10^{13} W/cm². $f_{P,S}(t)$ sont les enveloppes des impulsions "pompe" et "Stokes", $\omega_{P,S}$ sont les fréquences des laser "pompe" et "Stokes" tandis que β_S est le taux de chirpage de l'impulsions "Stokes". Celui-ci a été déterminé de façon numérique de sorte que moins de 5 % de la population totale est dans $\nu_g = 0$ à la fin du processus laser pour la condition $M_J = 0$. Il est égal à $\beta_S = 72,55$ cm⁻¹/ps. La fréquence "pompe" ω_P est égale à 9392 cm⁻¹, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1064 nm (Nd:Yag) tandis que la fréquence "Stokes" ω_S est égale à 8735 cm⁻¹, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1145 nm. La différence d'énergie entre ces deux fréquences est égale à 658 cm⁻¹. La différence

d'énergie entre $\nu_g=0$ et $\nu_g=1$ est de 537 cm^{-1} . La différence d'énergie entre les fréquences "pompe" et "Stokes" est supérieure à différence d'énergie vibrationnelle pour assurer qu'il n'y ait pas de perturbation non-adiabatique lors de l'allumage des impulsions lasers. En fonction du temps, cette différence d'énergie entre les fréquences "pompe" et "Stokes" diminuera dû au chirpage positif de la fréquence "Stokes". Ceci va permettre le transfert des populations vibrationnelles par une série de transition $\Delta\nu=+1$. Pour ce qui est des enveloppes des impulsions, $f_{P,S}(t)$, nous avons $f_P(t)=f_S(t) = f(t)$, et celles-ci sont définies comme suit :

- $t \leq 1000 \text{ fs}$, $f(t) = \sin^2\left(\frac{t}{1000} \frac{\pi}{2}\right)$,
- $1000 < t \leq 3500 \text{ fs}$, $f(t) = 1$,
- $3500 < t \leq 4500 \text{ fs}$, $f(t) = \sin^2\left(\frac{(4500-t)}{1000} \frac{\pi}{2}\right)$,
- $t > 4500 \text{ fs}$, $f(t) = 0$.

Nous avons choisi ce type de fonction pour l'enveloppe de notre champ laser afin d'avoir un alignement qui est constant pour chacune des transitions vibrationnelles. En consultant la littérature, nous pouvons croire que ce type d'enveloppe est possible à réaliser expérimentalement avec les nouvelles techniques permettant le contrôle de la phase et de l'amplitude du spectre du pulse dans l'espace de Fourier [2].

Après 4500 fs, nous avons continué l'évolution temporelle sans champ jusqu'à $t = 7500 \text{ fs}$. En présence de champ laser aussi intense, nous pouvons prévoir qu'il y aura alignement de la molécule selon l'axe de polarisation du champ laser [8, 9]. Nous allons à la section prochaine présenté la façon d'évaluer le taux d'alignement des molécules diatomiques.

3.6 Mesure de l'alignement

Nous avons choisi d'utiliser la même mesure que Friedrich et al. [8, 9] pour évaluer l'alignement, soit la valeur moyenne du $\cos^2 \theta$. Dans notre cas, ce qui nous intéresse, c'est l'alignement de la molécule dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La valeur moyenne du $\cos^2 \theta$ s'écrit donc comme suit :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \frac{2\pi}{N(t)} \int_0^\pi \left[\int_{R_{min}}^{R_{max}} \left| \sum_J \Phi_{g,J,M_J}(R,t) Y_J^{M_J}(\theta, \phi) \right|^2 dR \right] \cos^2 \theta \sin \theta d\theta, \quad (3.44)$$

avec $N(t)$ la population totale dans l'état $X^1\Sigma_g^+$:

$$N(t) = \sum_J \int_{R_{min}}^{R_{max}} |\Phi_{g,J,M_J}(R,t)|^2 dR. \quad (3.45)$$

Les intégrales précédentes ont été évaluées à l'aide de la méthode du trapèze [44] et la grille angulaire compte 501 points pour assurer la convergence des résultats obtenus de l'équation (3.44). La valeur moyenne de $\cos^2 \theta = \frac{1}{3}$ pour un état isotrope, par exemple l'état $Y_0^0(\theta, \phi)$, voir l'équation (3.18). Pour un état aligné dans la direction de la polarisation du champ laser, $\cos^2 \theta = 1$, tandis que pour un état non aligné (aligné dans la direction perpendiculaire à la polarisation du champ laser), $\cos^2 \theta = 0$.

3.7 Résultats

3.7.1 Cas avec $M_J=0$

Tout d'abord, pour ce cas particulier, soit $M_J = 0$, le nombre de fonctions que nous devons prendre en compte dans le calcul est réduit de 182 à 122. Nous avons omis les 60 fonctions $\Phi_{u,J'',M_J}(R,t)$ car leur couplage avec les états $\Phi_{g,J,M_J}(R,t)$ est nul (voir l'équation (3.22)). Nous avons fait 3 calculs différents pour ce cas, soit la condition initiale $J = 0$, $J = 10$ et $J = 20$ avec $\nu_g = 0$.

À la figure 19, nous présentons les populations vibrationnelles ($P_{v_g} > 0,05$) obtenues à la fin du processus d'interaction laser-molécule ($t > 4500$ fs). Nous remarquons que près de 80 % des populations vibrationnelles sont dans les états vibrationnels de $v_g = 20$ à $v_g = 24$ et la population est centrée à $v_g = 22$. De plus, fait intéressant, les résultats sont semblables même si la condition rotationnelle initiale change. Nous avons fermé l'impulsion à 4500 fs et arrêté par le fait même le transfert de populations vibrationnelles car le taux de photodissociation via l'état $^1\Pi_u$ devient suffisamment considérable lorsque nous atteignons $v_g \simeq 20$, voir la figure 24. Sur cette figure, nous présentons la norme dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ en fonction du temps, le trait plein étant pour la condition initiale $v_g = 0, J = 10, M_J = 0$. Nous pouvons y voir une augmentation significative de la photodissociation lorsque t devient supérieur à 4000 fs. À la figure 20, nous présentons la mesure de l'alignement ($\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$). Nous remarquons un alignement efficace entre 1000 fs et 3500 fs, ce qui correspond au plateau des enveloppes $f_{P,S}(t)$, voir la section 3.5. Nous remarquons un comportement inhabituel dans cette mesure de l'alignement. L'état obtenu de la condition initiale $J = 10, M_J = 0$ a un alignement supérieur à l'état obtenu de la condition initiale $J = 0, M_J = 0$. Nous pouvons corrélérer les résultats d'alignement avec la norme restante dans l'état fondamental à la fin du champ laser. Lorsque la condition initiale est $J = 0, M_J = 0$, nous avons une population restante de 0,925, pour $J = 10, M_J = 0, J = 10, 0,939$ et 0,927 pour $J = 20, M_J = 0$. Nous pouvons donc voir que la population restante est d'autant plus grande que l'alignement est efficace. Comme le couplage via l'état $^1\Pi_u$ est $\sin \theta$, nous en déduisons qu'un état d'autant plus aligné a un couplage d'autant plus faible avec l'état $^1\Pi_u$.

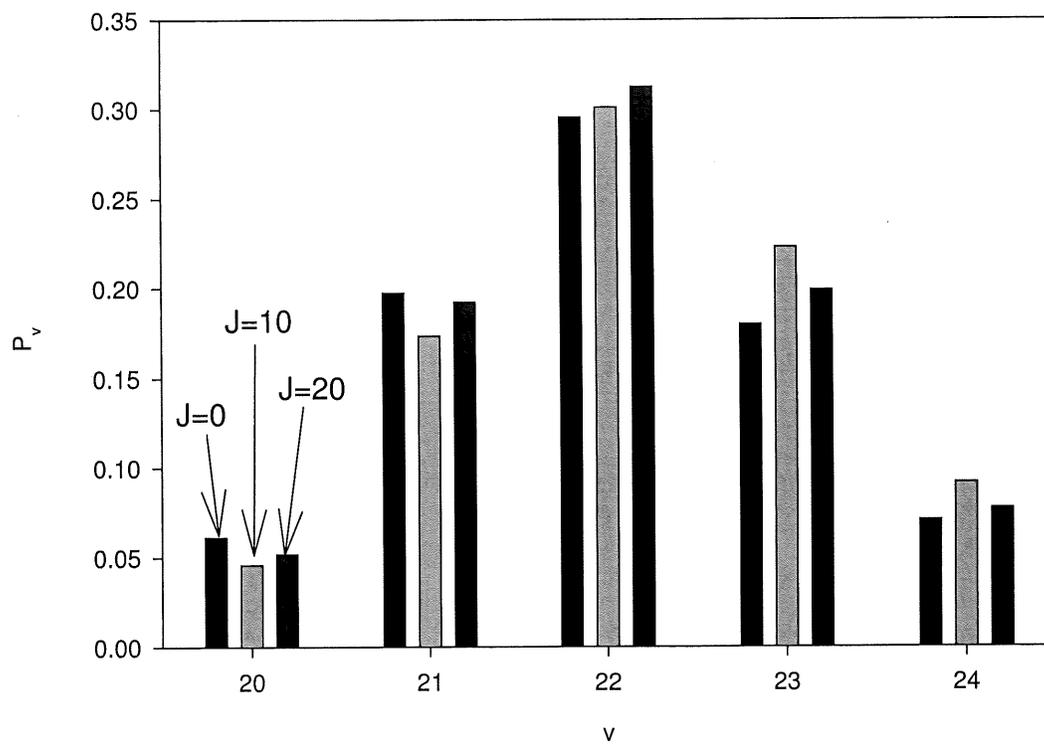


Figure 19: Populations vibrationnelles à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0$, $M_J = 0$, $J = 0$, $J = 10$ et $J = 20$.

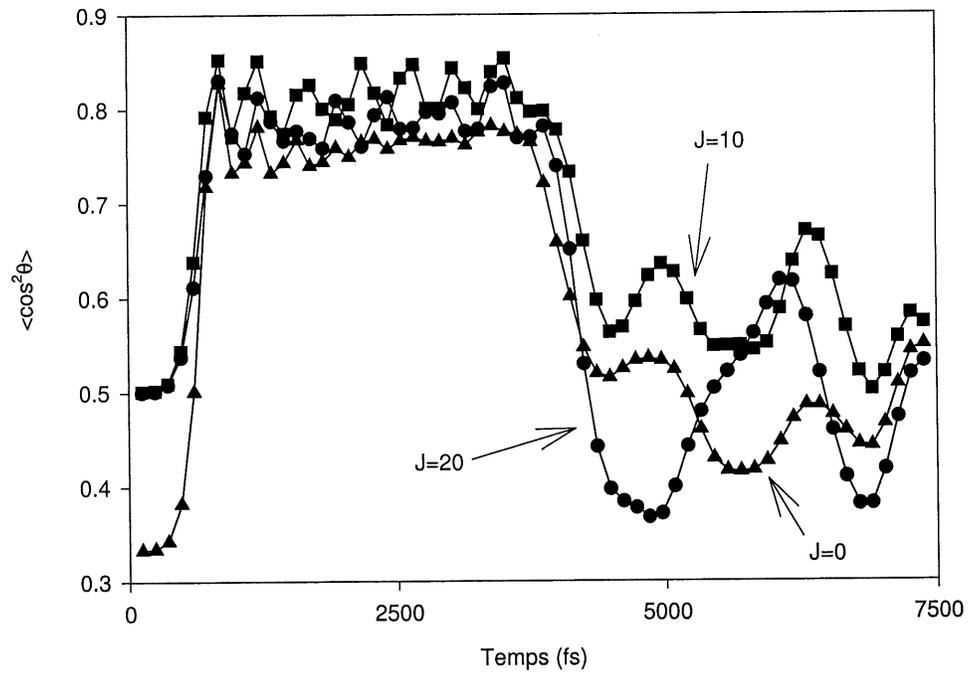


Figure 20: $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0$, $M_J = 0$, $J = 0$ (triangle) ; $J = 10$ (carré) ; $J = 20$ (cercle).

Normalement, pour un M_J fixe, l'alignement obtenu diminue lorsque le J initial augmente [8, 9]. Ceci est dû au fait que l'espacement entre les niveaux d'énergie augmente lorsque J augmente et en conséquence de ceci, il est d'autant plus difficile de créer une superposition d'état rotationnel permettant l'alignement, superposition que l'on nomme état pendulaire (superposition d'états rotationnels sans champ). L'état pendulaire obtenu est d'autant plus aligné que le J initial est petit pour un M_J fixe.

Cependant, cette remarque n'est valide que pour des conditions adiabatiques, c'est à dire pour un temps d'allumage de notre champ laser supérieur au temps de rotation (la période fondamentale de rotation est de l'ordre de 70000 fs pour la molécule de chlore). En régime non-adiabatique, l'état obtenu n'est plus un état pendulaire, mais bien une superposition d'états pendulaires. Cette superposition d'états pendulaires comprend l'état fondamental mais aussi des état excités, ce qui a pour conséquence de diminuer l'alignement obtenu [11]. Comme le temps de rotation diminue lorsque J augmente, la condition d'adiabaticité est d'autant plus facile à obtenir et ainsi le nombre d'états pendulaires excités est diminué. C'est pour cette raison que l'état obtenu de $J = 10$, $M_J = 0$ a un alignement supérieur à l'état obtenu de la condition initiale $J = 0$, $M_J = 0$.

Sur cette même figure, nous remarquons que l'alignement oscille en fonction du temps après l'interaction laser-molécule. Ceci est dû au fait qu'il y a superposition cohérente d'états rotationnels qui évoluent sur les énergies sans champ selon $e^{\frac{-iE_{v_g, J} t}{\hbar}}$ [14]. Nous présentons à la figure 21 les populations rotationnelles à fin du processus d'interaction pour $v_g = 22$ lorsque la condition initiale est $v_g = 0$, $J = 10$ et $M_J = 0$. Le nombre d'état rotationnel peuplé se situe entre $J = 0$ et $J = 60$. Le nombre de J peuplé peut-être prévu en comparant l'énergie rotationnelle et la fréquence de Rabi [12], soit $\Omega_R \simeq BJ(J + 1)$. Notre fréquence de Rabi est de l'ordre de 1000 cm^{-1} ($\Omega_R = \frac{\alpha_{\parallel} \mathcal{E}^2}{4}$) et $J = 60$ correspond à une énergie rotationnelle de cette ordre, soit $BJ(J + 1)$ avec $B \simeq 0,24 \text{ cm}^{-1}$. Sur cette même figure, nous remarquons une distribution des populations rotationnelles qui n'est

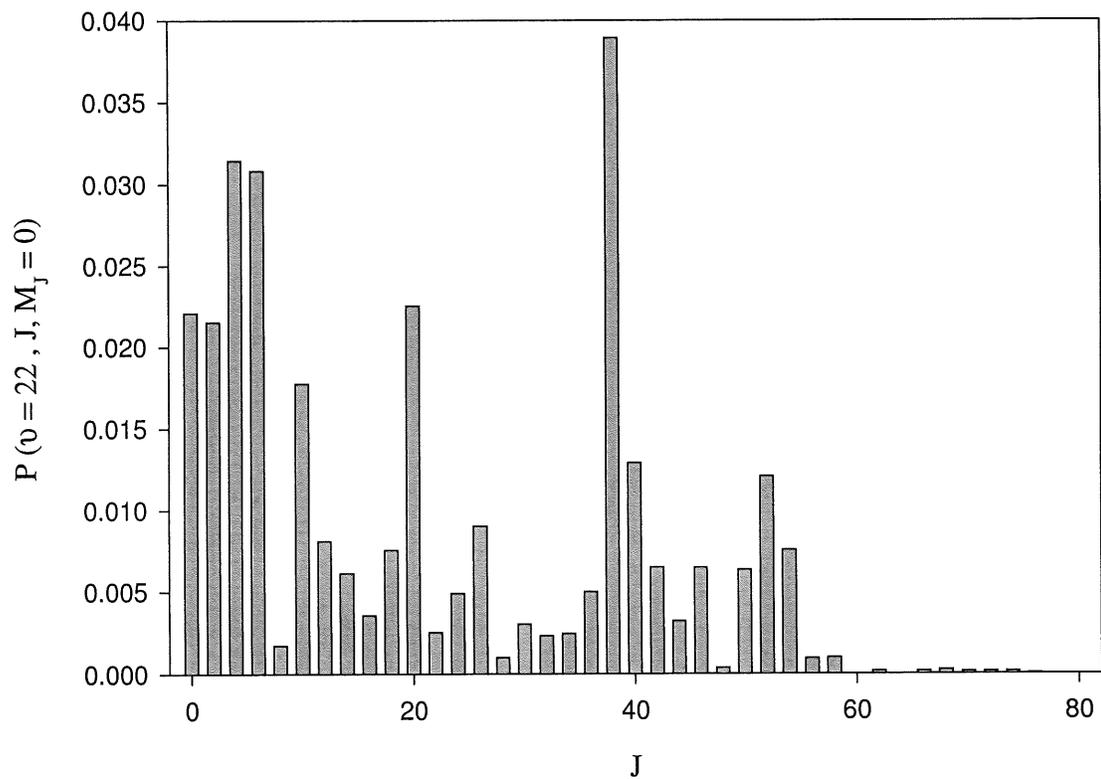


Figure 21: Populations rotationnelles pour $v_g=22$ à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0$, $M_J = 0$, $J = 10$.

pas conventionnelle. En condition adiabatique d'allumage du champ laser et lorsque la fréquence de Rabi est supérieure à l'espacement rotationnel, la distribution des populations rotationnelles se rapproche de la gaussienne et est fixe lorsque le champ demeure constant, dû au fait qu'un seul état pendulaire est peuplé [8]. Cependant, la condition d'allumage de notre champ laser est non-adiabatique et plusieurs états pendulaires sont peuplés. En présence du champ laser, les amplitudes de probabilités oscillent entre ces états pendulaires, ce qui donne des interférences constructives ou destructives entre les amplitudes de probabilités rotationnelles. Ceci a pour effet de créer des distributions de populations rotationnelles qui sont non conventionnelles.

3.7.2 Cas avec $M_J \neq 0$

Pour ce cas, nous avons fait 3 calculs différents, soit la condition initiale $M_J = 0$, $M_J = 5$ et $M_J = 10$ avec $v_g = 0$, $J = 10$, le calcul pour $M_J = 0$ ayant été présenté à la sous-section précédente. À la figure 22, nous présentons les populations vibrationnelles ($P_{v_g} > 0,05$) obtenues à la fin du processus d'interaction laser-molécule ($t > 4500$ fs). Nous remarquons que près de 80 % des populations vibrationnelles sont dans les états vibrationnels de $v_g = 20$ à $v_g = 24$ et la population est centré à $v_g = 22$ lorsque la condition initiale est $M_J = 0$ et $M_J = 5$. Pour $M_J = 10$, seulement 60 % des populations vibrationnelles y ont été transférées. Ceci est dû au fait que le couplage avec la polarisabilité parallèle est d'autant plus faible que M_J est important pour un J fixe, voir les équations (3.17) à (3.19). De plus, nous remarquons que pour cette condition initiale, une probabilité significative des populations est demeurée sur le niveau $v_g = 0$. La raison pourquoi il reste autant de population dans $v_g = 0$ comparativement aux autres v_g inférieurs à $v_g = 20$ est dû au fait que la transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow v = 1$ est celle ayant le couplage le plus faible [36]. En accord avec la théorie de Landau-Zener, pour augmenter l'efficacité du transfert de population, il s'agit d'accroître l'intensité ou de diminier le

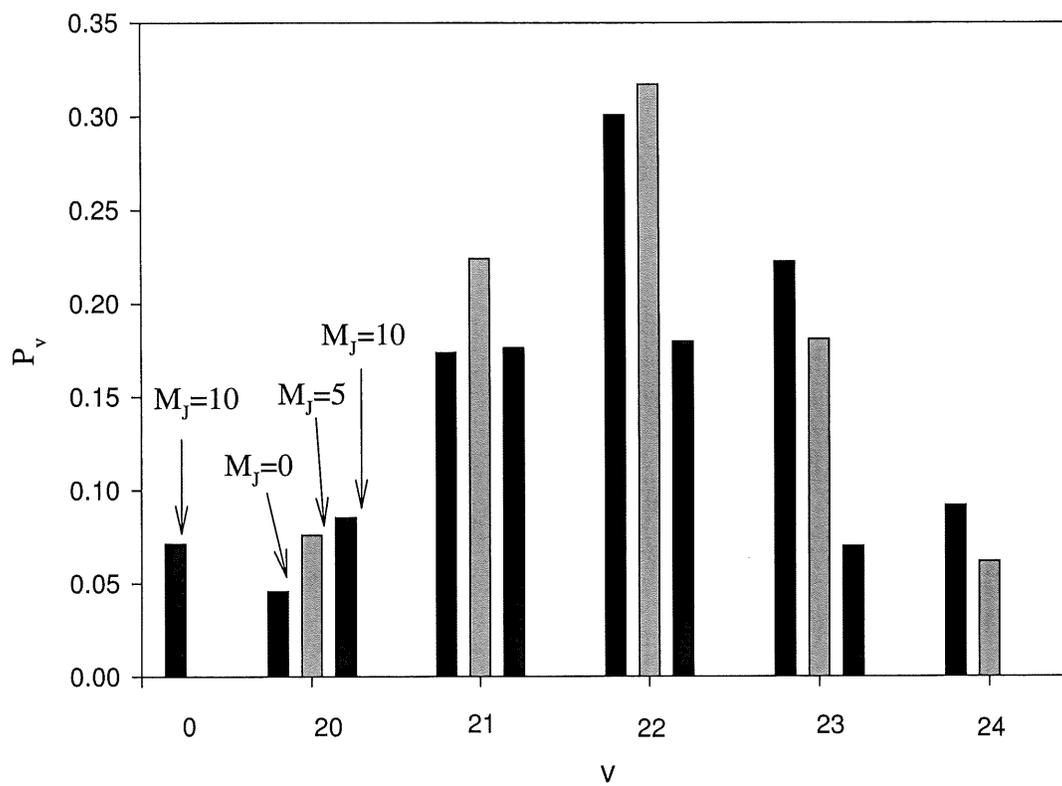


Figure 22: Populations vibrationnelles à la fin du processus d'interaction laser-molécule avec comme condition initiale $v_g = 0$, $J = 10$, $M_J = 0$, $M_J = 5$ et $M_J = 10$.

taux de chirpage, voir l'équation (1.45). À la figure 23, nous présentons la mesure de l'alignement ($\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$). Comme à la figure 20, nous remarquons un alignement efficace entre 1000 fs et 3500 fs, ce qui correspond au plateau des enveloppes $f_{P,S}(t)$, voir la section 3.5. Nous pouvons voir que l'alignement obtenu diminue lorsque M_J augmente. Ceci est dû au fait que le couplage avec la polarisabilité parallèle est d'autant plus faible que M_J est important pour un J fixe, voir les équations (3.17) à (3.19). Pour augmenter cet alignement, l'intensité devrait être augmentée ou choisir des conditions adiabatiques pour le temps d'allumage de notre champ laser. Comme nous l'avons énoncé auparavant, des conditions adiabatiques sont seulement possibles dans le cas où le temps d'allumage du champ laser est supérieur au temps de rotation, qui est de l'ordre de 10 ps pour $J = 10$. Comme à la figure 20, nous remarquons que l'alignement oscille en fonction du temps après l'interaction laser-molécule. Enfin, à la figure 24, nous présentons la norme de l'état $X^1\Sigma_g^+$ en fonction du temps selon la valeur de M_J . Nous remarquons que la population restante dans l'état fondamental est d'autant plus élevée que M_J est faible. Ceci est dû au fait que l'alignement augmente lorsque M_J diminue et ainsi, le couplage via l'état $^1\Pi_u$ y est d'autant plus faible.

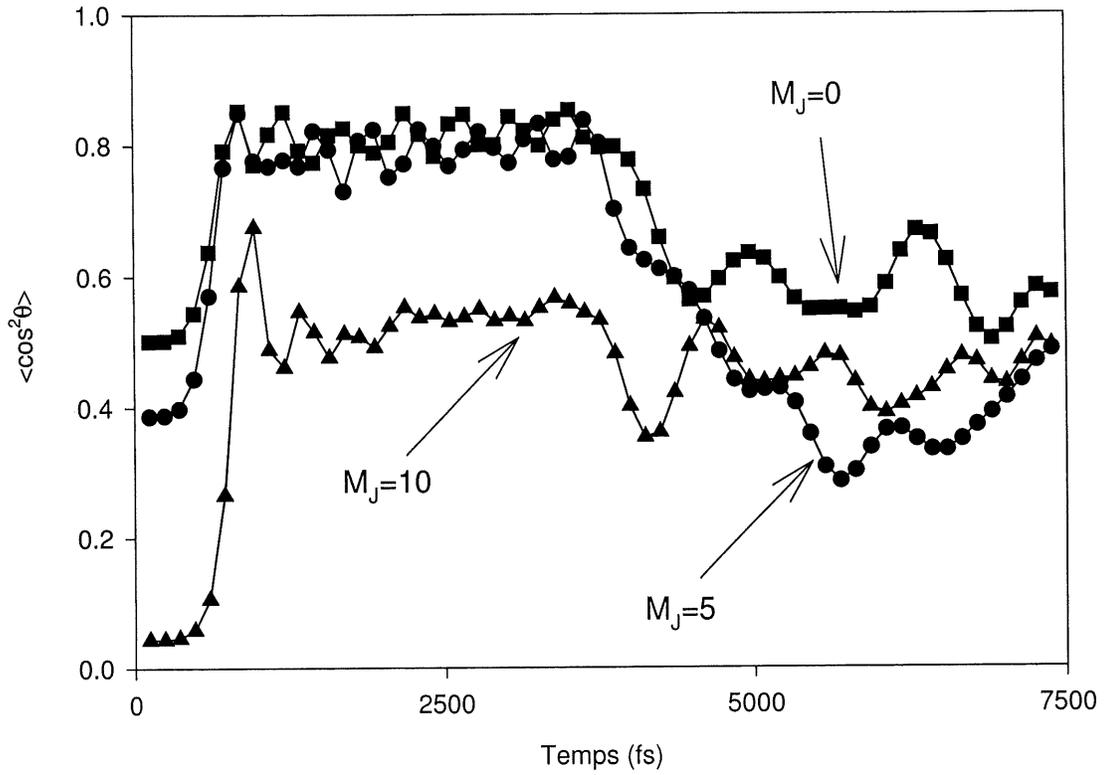


Figure 23: $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0$, $J = 10$, $M_J = 0$ (carré) ; $M_J = 5$ (cercle) ; $M_J = 10$ (triangle).

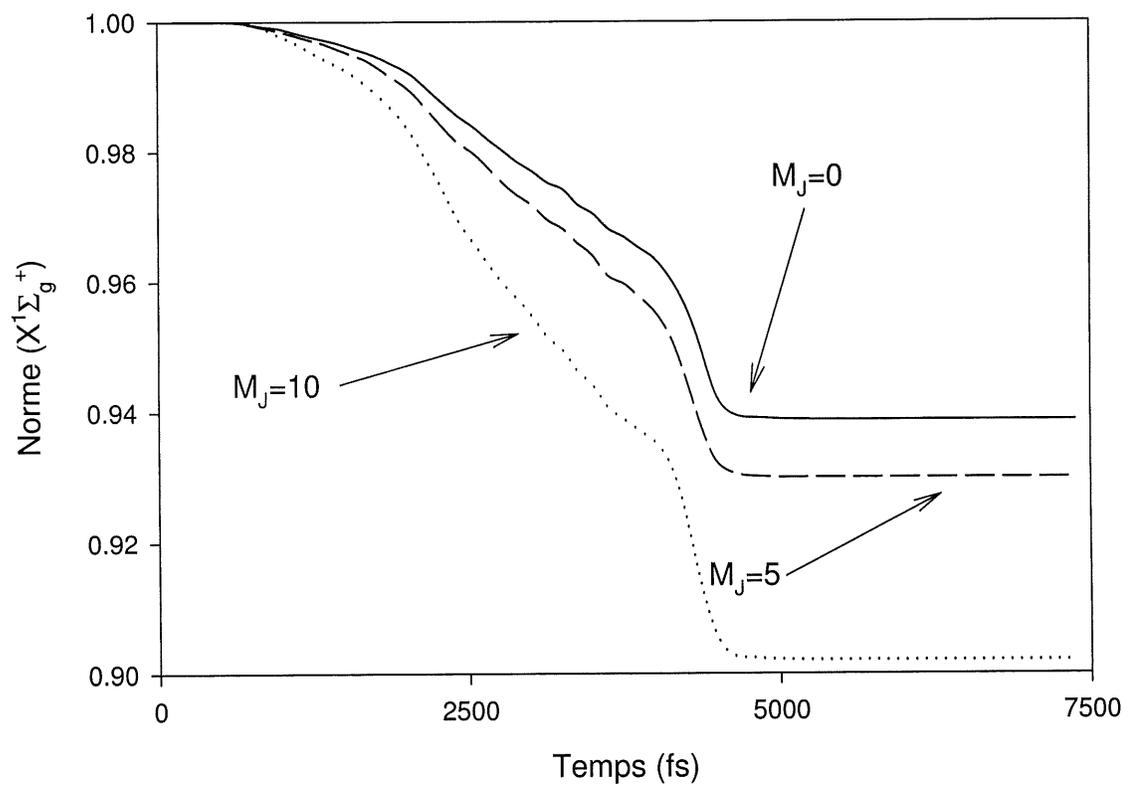


Figure 24: Norme dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ en fonction du temps avec comme condition initiale $v_g = 0$, $J = 10$, $M_J = 0$ (trait continu) ; $M_J = 5$ (tiret) ; $M_J = 10$ (pointillé).

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, nous avons démontré qu'il est possible d'inverser efficacement les populations vibrationnelles du niveau $v_g = 0$ à $v_g \simeq 22$ pour différentes conditions rotationnelles dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Ainsi, nous pouvons prévoir que cette méthode serait adéquate pour faire le transfert de populations vibrationnelles sur une distribution rotationnelle de Boltzman. De plus, nous avons établi que la seule limite à cette méthode est la résonance avec des états électroniques excités. Dans notre cas, c'est la photodissociation via l'état $^1\Pi_u$. Ceci a été fait en utilisant des impulsions lasers intenses, chirpées dans la région du IR. Comme les impulsions sont intenses, nous avons obtenu un alignement selon la direction de la polarisation du champ laser total. Cet alignement a été évalué à l'aide de la valeur moyenne du $\cos^2 \theta$.

Nous pourrions imaginer un schéma d'expérience dans lequel nous exécutons le transfert des populations à des états vibrationnels élevés. Cependant, au lieu de fermer les deux impulsions lasers en même temps comme nous l'avons fait dans ce travail, nous pourrions laisser allumé l'impulsion "pompe" de manière à maintenir l'alignement de ces états vibrationnels excités. Ceci pourrait être fort utile pour étudier la dynamique de collision entre ces états et un substrat quelconque tout en étudiant la dépendance angulaire.

Enfin, le but ultime des chimistes est d'étudier des systèmes moléculaires complexes. Cette méthode pourrait-être utile pour exciter les modes vibrationnels symétriques de ces molécules compliquées. Cependant, dans ces systèmes complexes, la redistribution de l'énergie entre les différents modes pourraient devenir si importante que cette méthode serait inefficace pour exciter sélectivement un mode particulier. Cependant, cette technique pourrait-être un outil fort intéressant pour étudier ces processus de relaxation et les temps de vie des modes excités.

CHAPITRE 4

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Deux grandes conclusions sont à tiré de ce travail. Tout d'abord, d'un point de vue théorique, nous avons établi les conditions qui permettent l'inversion de populations entre différents niveaux à l'aide d'impulsions lasers à fréquences modulées. Ceci a été réalisé en simulant un système à trois niveaux vibrationnels. Nous avons décrit ce système par un modèle analytique. Ce modèle incluait la théorie de Landau-Zener et la représentation de la molécule habillée de photons.

Enfin, nous avons simulé la molécule de Cl_2 en présence d'un champ laser IR intense à fréquences modulées. Nous avons choisi la molécule de Cl_2 dû à la disponibilité expérimentale d'impulsions lasers ayant une largeur de bande comparable à la différence d'énergie vibrationnelle entre v et $v + 1$ de cette molécule. Dans ces simulations, nous avons inclu les rotations pour s'assurer que celles-ci ne brisent pas le schéma d'inversion des populations vibrationnelles nommé CARP (voir la figure 17). Nous avons maintenant l'assurance que les rotations n'ont aucun effet néfaste sur la méthode d'inversion proposée par Chelkowski et al. [35, 36].

Je voudrais parler des projets futurs entourant ce projet de recherche. Des travaux expérimentaux récents dans le groupe de Corkum et al. du CNRC (Conseil National de Recherches du Canada) ont démontré qu'il est possible d'utiliser des impulsions chirpées pour dissocier le chlore par force centrifuge [22]. Les technologies optiques actuelles rendent possibles la manipulation des molécules avec une très grande précision. La phase et l'enveloppe des impulsions lasers peuvent-être maintenant contrôlées avec une très grande précision [2]. C'est pour cette raison que je poursuivrai ce projet de recherche dans ce

groupe du CNRC afin de démontrer expérimentalement la faisabilité de la technique CARP ("*Chirped Raman Adiabatic Passage*"). À l'aide des programmes développés en collaboration avec A.D. Bandrauk de l'Université de Sherbrooke, nous allons pouvoir orienter nos expériences. L'étape ultime de ce projet est d'étudier des systèmes moléculaires complexes expérimentalement et théoriquement.

ANNEXE A

CALCUL DES TERMES ANGULAIRES POUR LES TRANSITIONS RADIATIVES

Dans cette annexe, nous présenterons le calcul des termes angulaires nécessaire à l'évaluation des transitions radiatives. Ceux-ci seront calculés à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan. La référence utilisée pour effectuer ces calculs est le livre de R.N. Zare [42].

Tout d'abord, voici l'équation principale de cette annexe qui permettra le calcul des termes angulaires :

$$\int d\Omega D_{M'_3 M_3}^{J_3*} D_{M'_2 M_2}^{J_2} D_{M'_1 M_1}^{J_1} = \frac{8\pi^2}{2J_3 + 1} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \langle J_1 M'_1, J_2 M'_2 | J_3 M'_3 \rangle, \quad (\text{A.1})$$

avec les conditions $M_1 + M_2 = M_3$ et $M'_1 + M'_2 = M'_3$. Les facteurs entre crochet ($\langle | \rangle$) de l'équation (A.1) sont les coefficients de Clebsch-Gordan. Les fonctions $D_{M' M}^J(\phi, \theta, \chi)$ sont des fonctions angulaires des plus générales. Dans le cas des molécules diatomiques, les coefficients M représentent la valeur de la projection du moment angulaire sur l'axe de la molécule, qui est nommé Ω et qui est égal à la somme de la projection du moment orbital électronique (Λ) et de spin (Σ) ($\Omega = \Lambda + \Sigma$). Les coefficients M' tant qu'à eux représentent la valeur de la projection du moment angulaire sur l'axe du laboratoire, qui est défini comme Z , soit M_J .

Dans cet annexe, nous allons traité que des états singulets et nous ne parlerons donc pas de l'effet du spin. Ainsi les états électroniques $^1\Sigma$ ont comme fonctions angulaires les harmoniques sphériques, du fait que $\Omega = 0$. Les fonctions angulaires $D_{M' M}^J(\phi, \theta, \chi)$ sont

reliées aux fonctions harmoniques par la relation suivante :

$$D_{M_J 0}^J(\phi, \theta, \chi) = \left(\frac{4\pi}{2J+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_J^{M_J*}(\theta, \phi). \quad (\text{A.2})$$

Pour les états ${}^1\Pi, {}^1\Delta, \dots$, la projection du moment angulaire électronique est non-nulle. Pour les états ${}^1\Pi$, qui nous intéressent dans notre cas, celle-ci est égale à $\Lambda = 1$ ou $\Lambda = -1$.

En annulant les indices M_1, M_2 et M_3 de l'équation (A.1) et en utilisant l'équation d'équivalence, soit l'équation (A.2), nous obtenons l'intégrale suivante :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{J_3}^{M_3'}(\theta, \phi) Y_{J_2}^{M_2'}(\theta, \phi) Y_{J_1}^{M_1'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta = \left[\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{4\pi(2J_3+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle J_1 M_1', J_2 M_2' | J_3 M_3' \rangle \langle J_1 0, J_2 0 | J_3 0 \rangle, \quad (\text{A.3})$$

avec $M_1' + M_2' = M_3'$. Nous utiliserons l'équation précédente pour calculer $\langle \cos \theta \rangle$ (chapitre 1 et 2) et $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (chapitre 3). Pour ce qui est de $\langle \sin \theta \rangle$ (chapitre 4), nous allons utiliser l'équation (A.1).

A.1 Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\cos \theta$

La valeur moyenne de $\cos \theta$, utilisée aux chapitres 1 et 2, couple un état initial et final tous deux définis par une harmonique sphérique. Or le terme $\cos \theta$ s'écrit de la manière suivante :

$$\cos \theta = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} Y_1^0(\theta, \phi). \quad (\text{A.4})$$

Ainsi, grâce à l'équation (A.3), nous obtenons :

$$\left(\frac{2J_1+1}{2J_3+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle J_1 M_1', 10 | J_3 M_3' \rangle \langle J_1 0, J_2 0 | J_3 0 \rangle. \quad (\text{A.5})$$

Comme $M'_2 = 0$, nous obtenons la règle de sélectivité $\Delta M_J = 0$ ($M'_1 = M'_3$). Pour $J_2 = 1$ et $M'_2 = 0$, les coefficients de Clebsch-Gordan possibles sont :

$$\langle J_1 M, 10 | J_1 + 1 M \rangle = \left[\frac{(J_1 + 1)^2 - M^2}{(2J_1 + 1)(J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.6})$$

$$\langle J_1 M, 10 | J_1 M \rangle = \frac{M}{[J_1(J_1 + 1)]^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{A.7})$$

$$\langle J_1 M, 10 | J_1 - 1 M \rangle = - \left[\frac{J_1^2 - M^2}{J_1(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.8})$$

Comme le deuxième coefficient de Clebsch-Gordan de l'équation (A.5) a une valeur de M nulle, conséquence d'une projection nulle pour le moment orbital électronique des états Σ , nous obtenons un couplage nul pour une transition de type $\Delta J = 0$, voir l'équation (A.7). Des équations précédentes, nous pouvons conclure que seulement des transitions $\Delta J = \pm 1$ peuvent être possible avec un couplage angulaire de type $\cos \theta$ pour les états électroniques $^1\Sigma$ ¹. Insérant les équations (A.6) et (A.8) dans l'équation (A.5), nous obtenons les termes angulaires suivant pour un couplage de type $\cos \theta$ entre des niveaux rotationnels d'état électronique $^1\Sigma$:

$$C_{+1}^{\Sigma}(J, M_J) = \sqrt{\frac{(J + 1)^2 - M_J^2}{(2J + 1)(2J + 3)}}, (\Delta J = +1) \quad (\text{A.9})$$

$$C_{-1}^{\Sigma}(J, M_J) = \sqrt{\frac{J^2 - M_J^2}{(2J - 1)(2J + 1)}}, (\Delta J = -1). \quad (\text{A.10})$$

A.2 Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\cos^2 \theta$

La valeur moyenne de $\cos^2 \theta$, utilisée au chapitre 3, couple un état initial et final tous deux définis par une harmonique sphérique. Or le terme $\cos^2 \theta$ s'écrit de la manière

¹Pour ce qui est des états électroniques ayant une projection du moment angulaire électronique non-nulle, la transition radiative de type $\Delta J = 0$ est possible.

suivante :

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3} \left(\sqrt{4\pi} Y_0^0(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_2^0(\theta, \phi) \right). \quad (\text{A.11})$$

Pour le premier terme, en utilisant l'équation (A.3), nous obtenons :

$$\frac{1}{3} \left(\frac{2J_1 + 1}{2J_3 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle J_1 M'_1, 00 | J_3 M'_3 \rangle \langle J_1 0, 00 | J_3 0 \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{2J_1 + 1}{2J_3 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{M'_1 M'_3} \delta_{J_1 J_3} = \frac{1}{3}. \quad (\text{A.12})$$

La dernière équation est un élément de couplage pour les transitions $\Delta J = 0$ et $\Delta M_J = 0$.

Le deuxième terme de l'équation (A.11) est égal à :

$$\frac{2}{3} \left[\frac{2J_1 + 1}{2J_3 + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle J_1 M'_1, 20 | J_3 M'_3 \rangle \langle J_1 0, 20 | J_3 0 \rangle. \quad (\text{A.13})$$

À même titre que pour le calcul de $\langle \cos \theta \rangle$, le fait que $M'_2 = 0$ entraîne que $M'_1 = M'_3$. Nous avons donc la règle de sélectivité $\Delta M_J = 0$. Pour $J_2 = 2$ et $M'_2 = 0$, les coefficients de Clebsch-Gordan possibles sont :

$$\langle J_1 M, 20 | J_1 + 2M \rangle = \left[\frac{3((J_1 + 1)^2 - M^2)((J_1 + 2)^2 - M^2)}{2(J_1 + 2)(2J_1 + 1)(J_1 + 1)(2J_1 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.14})$$

$$\langle J_1 M, 20 | J_1 + 1M \rangle = M \left[\frac{3((J_1 + 1)^2 - M^2)}{J_1(J_1 + 1)(J_1 + 2)(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.15})$$

$$\langle J_1 M, 20 | J_1 M \rangle = \frac{3M^2 - J_1(J_1 + 1)}{[J_1(J_1 + 1)(2J_1 - 1)(2J_1 + 3)]^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{A.16})$$

$$\langle J_1 M, 20 | J_1 - 1M \rangle = -M \left[\frac{3(J_1^2 - M^2)}{(J_1 - 1)J_1(J_1 + 1)(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.17})$$

$$\langle J_1 M, 20 | J_1 - 2M \rangle = \left[\frac{3((J_1 - 1)^2 - M^2)(J_1^2 - M^2)}{2J_1(J_1 - 1)(2J_1 - 1)(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.18})$$

Les coefficients précédents nous permettent d'arriver à une conclusion semblable à celle pour la valeur moyenne de $\cos \theta$. Comme la projection du moment orbital électronique est nulle pour les états Σ , le deuxième terme de l'équation (A.13) rend nulle les transitions $\Delta J = \pm 1$ (voir les équations (A.15) et (A.17)). En insérant les équations (A.14), (A.16)

et (A.18) dans l'équation (A.13), nous obtenons les termes angulaires suivant pour un couplage de type $\cos^2 \theta$ entre des niveaux rotationnels d'état électronique $^1\Sigma$:

$$I_{+2}^{\Sigma}(J, M_J) = \left[\frac{((J+1)^2 - M_J^2)((J+2)^2 - M_J^2)}{(2J+5)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2J+3}, (\Delta J = +2) \quad (\text{A.19})$$

$$I_0^{\Sigma}(J, M_J) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left[\frac{-3M_J^2 + J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \right], (\Delta J = 0) \quad (\text{A.20})$$

$$I_{-2}^{\Sigma}(J, M_J) = \left[\frac{((J-1)^2 - M_J^2)(J^2 - M_J^2)}{(2J-3)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2J-1}, (\Delta J = -2) \quad (\text{A.21})$$

A.3 Calcul des termes angulaires associés à un couplage de type $\sin \theta$

La valeur moyenne de $\sin \theta$, utilisée au chapitre 3, couple un état initial défini par une harmonique sphérique et un état final défini par une fonction $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$. Ces fonctions générales décrivent la partie angulaire de la fonction d'onde totale des états $^1\Pi_u$. Au chapitre 3, nous avons vu que le développement de la fonction d'onde nucléaire pour l'état Π se faisait sur deux projections possibles, soit $\Omega = \pm 1$ ou Ω est la valeur de M_3 dans l'équation (A.1). Pour calculer les termes angulaires entre état $^1\Sigma$ et $^1\Pi$, nous devons utiliser l'équation (A.1) et l'équation d'équivalence entre harmonique sphérique et fonction $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$, voir l'équation (A.2). De plus, comme il a été mentionné au chapitre 3, l'angle χ est fixé comme nul pour les molécules diatomiques. Comme $d\Omega$ de l'équation (A.1) est égale à $d\phi \sin \theta d\theta d\chi$ et que χ y varie entre 0 et 2π , le résultat de l'équation (A.1) doit-être divisé par 2π . Utilisant l'équation d'équivalence (A.2), nous pouvons relier $\sin \theta$ aux fonctions $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$ par les équations suivantes :

$$\sin \theta = \sqrt{2}d_{01}^1(\theta) = \sqrt{2}D_{01}^1(\phi, \theta, \chi)e^{-i\chi} = \sqrt{2}D_{01}^1(\phi, \theta, \chi = 0) \quad (\text{A.22})$$

et

$$\sin \theta = \sqrt{2}d_{0-1}^1(\theta) = -\sqrt{2}D_{0-1}^1(\phi, \theta, \chi)e^{i\chi} = -\sqrt{2}D_{0-1}^1(\phi, \theta, \chi = 0). \quad (\text{A.23})$$

Tout d'abord, la valeur $\langle \sin \theta \rangle$ sera calculée pour une transition radiative vers l'état électronique $^1\Pi$ qui a une projection $\Omega=1$. Utilisant l'équation (A.1) et y insérant l'équation (A.22), nous obtenons l'équation suivante à résoudre :

$$\sqrt{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi D_{M'_3 1}^{J_3*}(\theta, \phi) D_{01}^1(\phi, \theta) D_{M'_1 0}^{J_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta =$$

$$\sqrt{2} \frac{4\pi}{2J_3 + 1} \langle J_1 0, 11 | J_3 1 \rangle \langle J_1 M'_1, 10 | J_3 M'_3 \rangle . \quad (\text{A.24})$$

Dans l'équation précédente, le deuxième coefficient de Clebsch-Gordan a été calculé à la section portant sur le calcul de la valeur moyenne de $\cos \theta$. Celui-ci restreint les transitions à ne pas changer la valeur de M_J car M'_1 doit-être égale à M'_3 . Ce deuxième coefficient a comme solution les valeurs données par les équations (A.6) à (A.8). Pour ce qui est du premier coefficient, celui-ci a les solutions suivantes :

$$\langle J_1 0, 11 | J_1 + 11 \rangle = \left[\frac{(J_1 + 2)}{2(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.25})$$

$$\langle J_1 0, 11 | J_1 1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (\text{A.26})$$

$$\langle J_1 0, 11 | J_1 - 11 \rangle = \left[\frac{(J_1 - 1)}{2(2J_1 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.27})$$

Insérant dans l'équation (A.24) les coefficients obtenus par les équations (A.6) à (A.8), (A.25) à (A.27), et les facteurs de normalisation associés à notre état initial et final $\left(\left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$, nous obtenons les termes angulaires suivant pour les transitions radiatives entre les états $^1\Sigma$ et $^1\Pi$ ($\Omega=1$):

$$T_{+1}^{\Omega=1}(J, M_J) = \left[\frac{(J+1)^2 - M_J^2}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J+2)}{(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, (\Delta J = +1) \quad (\text{A.28})$$

$$T_0^{\Omega=1}(J, M_J) = -\frac{M_J}{[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}}, (\Delta J = 0) \quad (\text{A.29})$$

$$T_{-1}^{\Omega=1}(J, M_J) = -\left[\frac{J^2 - M_J^2}{(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J-1)}{J} \right]^{\frac{1}{2}}. (\Delta J = -1) \quad (\text{A.30})$$

Pour les transitions entre les états ${}^1\Sigma$ et ${}^1\Pi$ ($\Omega=-1$), nous devons insérer l'équation (A.23) dans l'équation (A.1). L'équation obtenu est très similaire à l'équation pour le cas $\Omega=1$. Deux différences mineures sont à noter entre ces deux cas. L'équation (A.24) devient de signe négatif et le premier coefficient de Clebsch-Gordan a -1 comme valeur pour M_2 et M_3 . La valeur absolue de ces nouveaux coefficients est la même que lorsque M_2 et M_3 sont égaux à 1. Pour les transitions $\Delta J = \pm 1$ (voir les équations (A.25) et (A.27)), la valeur du couplage demeure la même tandis que pour les transitions $\Delta J = 0$ (voir l'équation (A.26)), la valeur change de signe. De ces résultats pour le premier coefficient de Clebsch-Gordan de l'équation (A.1) lorsque M_2 et M_3 sont égaux à -1, nous obtenons les termes angulaires suivants pour les transitions radiatives entre les états ${}^1\Sigma$ et ${}^1\Pi$ ($\Omega=-1$) après normalisation de la condition initiale et finale ($\left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$) :

$$T_{+1}^{\Omega=-1}(J, M_J) = - \left[\frac{(J+1)^2 - M_J^2}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J+2)}{(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, (\Delta J = +1) \quad (\text{A.31})$$

$$T_0^{\Omega=-1}(J, M_J) = - \frac{M_J}{[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}}, (\Delta J = 0) \quad (\text{A.32})$$

$$T_{-1}^{\Omega=-1}(J, M_J) = \left[\frac{J^2 - M_J^2}{(2J-1)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(J-1)}{J} \right]^{\frac{1}{2}}. (\Delta J = -1) \quad (\text{A.33})$$

Au chapitre 3, nous avons développé la partie angulaire de la fonction d'onde nucléaire totale pour l'état ${}^1\Pi_u$ sur les fonctions rotationnelles suivantes :

$$f(\theta, \phi, \chi) = \left[\frac{(2J+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{D_{M_J 1}^J(\phi, \theta, \chi) \pm D_{M_J -1}^J(\phi, \theta, \chi)}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.34})$$

Comme le terme angulaire change de signe pour les transitions radiatives $\Delta J = \pm 1$ lorsque Ω change de signe, voir les équations (A.28), (A.30), (A.31) et (A.33), c'est la composition négative de l'équation précédente qui sera couplée. Pour les transitions radiatives $\Delta J = 0$, comme le terme angulaire ne change pas de signe, voir les équations (A.29) et (A.32), c'est la composition positive de l'équation précédente qui sera couplée.

Pour comprendre ces résultats, il faut faire une étude approfondie de la symétrie des fonctions rotationnelles pour les états avec une projection du moment angulaire électronique supérieure à zéro (la valeur absolue). Pour les harmoniques sphériques, fonctions qui décrivent les états $^1\Sigma$, il est bien connu que les J pairs sont des fonctions symétriques tandis que les J impairs sont des fonctions anti-symétriques. Pour tout les autres états électroniques, chaque J , qu'il soit pair ou impair, possède les deux symétries [71]. Pour étudier la symétrie de ces fonctions, nous utiliserons l'équation (3.11). Nous devons vérifier si le signe de la fonction demeure lors de l'échange des coordonnées, c'est à dire un ajout de 2π à l'angle ϕ et χ , et π à θ . Pour l'angle ϕ et χ , un ajout de 2π ne change en rien la fonction ($e^{iM\tau+2\pi} = e^{iM\tau}$, $\tau = \phi, \chi$). Pour l'angle θ , nous avons :

$$d_{M'M}^J(\theta + \pi) = (-1)^{J+M'} d_{-M'M}^J(\theta). \quad (\text{A.35})$$

Utilisant la relation suivante :

$$d_{M'M}^J(\theta) = (-1)^{M'-M} d_{-M'-M}^J(\theta), \quad (\text{A.36})$$

nous obtenons l'identité suivante :

$$d_{M'M}^J(\theta + \pi) = (-1)^{J-M} d_{M'-M}^J(\theta). \quad (\text{A.37})$$

Utilisant l'équation (3.11) et l'identité précédente, nous obtenons la relation suivante :

$$f(\theta + \pi, \phi + 2\pi, \chi + 2\pi) = \left[\frac{2J+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\pm(-1)^{J+1} D_{M_J 1}^J(\phi, \theta, \chi) + (-1)^{J-1} D_{M_J -1}^J(\phi, \theta, \chi)}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.38})$$

Lorsque J est pair, la combinaison positive est anti-symétrique et la combinaison négative est symétrique, et vice versa lorsque le J est impair.

Lors d'une transition radiative entre un état gerade et ungerade, ce qui est ici notre cas, la parité de la fonction d'onde électronique change. Comme la symétrie totale doit-être conservée lors d'une transition radiative, la parité de la fonction d'onde nucléaire doit

changée. Comme la fonction de spin nucléaire demeure inchangée, ce doit-être la symétrie de la fonction rotationnelle qui change. Pour le chlore, deux parités de spin nucléaire sont possibles pour l'état fondamental, soit le para (anti-symétrique) et l'ortho (symétrique). Pour le chlore para, ce sont les J pairs qui sont peuplés tandis que pour le chlore ortho, ce sont les J impairs ². Lorsqu'une transition se fait d'un état initial avec un J pair, état symétrique, la transition doit se faire vers un état rotationnel anti-symétrique, soit la combinaison positive lorsque la transition est de type $\Delta J = 0$ et la combinaison négative lorsque la transition est de type $\Delta J = \pm 1$. Lorsque J est impair, état anti-symétrique, la transition doit se faire vers un état rotationnel symétrique, soit la combinaison positive lorsque la transition est de type $\Delta J = 0$ et la combinaison négative lorsque la transition est de type $\Delta J = \pm 1$. Par ces arguments qualitatifs, nous arrivons aux mêmes résultats que celui obtenu par le calcul des coefficients de Clebsch-Gordan.

²Nous avons exactement la même chose pour la molécule d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Strickland et G. Mourou, *Opt. Comm.* **56**, 219 (1985).
- [2] A.M. Weiner, *Prog. Quant. Electr.* **19**, 161 (1995).
- [3] D.T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich et P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2755 (1992).
- [4] D. Normand, L.A. Lompré et C. Cornaggia, *J. Phys. B*, **25**, L497 (1992).
- [5] A. Talebpour, S. Larochelle et S.L. Chin, *J. Phys. B*, **31**, L49 (1998).
- [6] C. Ellert et P.B. Corkum, *Phys. Rev. A*, **59**, R3170 (1999).
- [7] P.B. Corkum, N.H. Burnett et F. Brunel, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1259 (1989).
- [8] B. Friedrich et D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
- [9] B. Friedrich et D. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **99**, 15686 (1995).
- [10] B. Friedrich et D. Herschbach, *Z. Phys. D*, **36**, 221 (1996).
- [11] J. Ortigoso, M. Rodríguez, M. Gupta et B. Friedrich, *J. Chem. Phys.* **110**, 3870 (1999).
- [12] L. Claveau et A.D. Bandrauk, *J. Phys. Chem.* **93**, 107 (1989).
- [13] T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4971 (1999).
- [14] C.M. Dion, A. Keller, O. Atabek et A.D. Bandrauk, *Phys. Rev. A*, **59**, 1382 (1999).
- [15] H. Sakai, C.P. Safvan, J.J. Larsen, K.M. Hiligsøe, K. Hald et H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **110**, 10235 (1999).

- [16] J.J. Larsen, H. Sakai, C.P. Safvan, I.W. Larsen et H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **111**, 7774 (1999).
- [17] J.J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre et H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2470 (2000).
- [18] T. Zuo, A.D. Bandrauk et P.B. Corkum, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 313 (1996).
- [19] B. Friedrich et D. Herschbach, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 41 (1996).
- [20] J.J. Larsen, I.W. Larsen et H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1123 (1999).
- [21] J. Karczmarek, J. Wright, P.B. Corkum et M.Yu. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3420 (1999).
- [22] D.M. Villeneuve, S.A. Aseyev, P. Dietrich, M. Spanner, M.Yu. Ivanov et P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 542 (2000).
- [23] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk et P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2355 (1990).
- [24] S. Chelkowski et A.D. Bandrauk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4279 (1993).
- [25] S. Chelkowski et A.D. Bandrauk, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 264 (1991).
- [26] F.T. Hioe et C.E. Carroll, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 497 (1984).
- [27] D.J. Maas, D.I. Duncanc, A.F.G. van der Meer, W.J. van der Zande et L.D. Noordam, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 45 (1997).
- [28] V.D. Kleiman, S.M. Arrivo, J.S. Melinger et E.J. Heilweil, *Chem. Phys.* **233**, 207 (1998).
- [29] D.J. Maas, M.J.J. Vracking et L.D. Noordam, *Phys. Rev. A*, **60**, 1351 (1999).
- [30] B. Broers, H.B. van Linden van den Heuvell et L.D. Noordam, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2062 (1992).

- [31] P. Balling, D.J. Maas et L.D. Noordam, *Phys. Rev. A*, **50**, 4276 (1994).
- [32] D.J. Maas, C.W. Rella, P. Antoine, E.S. Toma et L.D. Noordam, *Phys. Rev. A*, **59**, 1374 (1999).
- [33] J.R. Kuklinski, U. Gaubatz, F.T. Hioe et K. Bergmann, *Phys. Rev. A*, **40**, 6741 (1989).
- [34] S. Schiemann, A. Kuhn, S. Steuerwald et K. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3637 (1993).
- [35] S. Chelkowski et G. Gibson, *Phys. Rev. A*, **52**, R3417 (1995).
- [36] S. Chelkowski et A.D. Bandrauk, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 459 (1997).
- [37] C.E. Carroll et F.T. Hioe, *Phys. Rev. A*, **36**, 724 (1987).
- [38] T.G. Slanger, *Science* **265**, 1817 (1994).
- [39] K.O. Patten, Jr. P.S. Connell, D.E. Kinnison, D.J. Wuebbles, T.G. Slanger et L. Froidevaux, *J. Geophys. Res.* **99**, 1211 (1994).
- [40] H. Hou, Y. Huang, S.J. Gulding, C.T. Rettner, D.J. Auerbach et A.M. Wodtke, *Science* **284**, 1647 (1999).
- [41] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **51**, 5002 (1969).
- [42] R.N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York, 1988.
- [43] K.P. Hubr et G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [44] J.E. Koonin, *Computational Physics*, Addison-Wesley, New York, 1986.
- [45] E.B. Treacy, *IEEE J. Quantum Electron.* **5**, 454 (1969).

- [46] I. Walmsley, L. Waxer et C. Dorrer, Rev. Sci. Instr. **72**, 1 (2001).
- [47] A.D. Bandrauk, Molecules in Laser Fields, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [48] A.D. Bandrauk, O. Atabek, J. Phys. Chem. **91**, 6469 (1987).
- [49] P.H. Buckbaum, A. Zavriyev, H.G. Muller et D.W. Shumacher, Phys. Rev. Lett. **64**, 1883 (1990).
- [50] N. Rosen et C. Zener, Phys. Rev. **40**, 502 (1932).
- [51] T.E. Phipps et O. Stern, Zeits. f. Physik, **73**, 185 (1932).
- [52] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion, **2**, 46 (1932).
- [53] L. Landau et E. Lifchitz, Mécanique Quantique, Mir, Moscou, 1966.
- [54] M. Abramowitz et I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1964.
- [55] A.D. Bandrauk et M.L. Sink, J. Chem. Phys. **75**, 1110 (1981).
- [56] M.S. Child, Molecular Collision Theory, Academic Press, London and New York, 1974.
- [57] A.D. Bandrauk et M.S. Child, Mol. Phys. **19**, 95 (1970).
- [58] G. B. Serapiglia, E. Paspalakis, C. Sirtori, K. L. Vodopyanov et C. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **84**, 1019 (2000).
- [59] D.A. McQuarrie, Quantum Chemistry, University Science Books, Sausalito, 1983.
- [60] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique Quantique 1, Hermann, Paris, 1996.
- [61] S.D. Peyerimhoff et R.J. Buenker, Chem. Phys. Lett. **81**, 279 (1981).

- [62] F. Ghandour, M. Jacon, E.N. Svendsen et J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **79**, 5 (1983).
- [63] N. Gélinas, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 1986.
- [64] J.T. Hougen, Monogr. 115, Nat. Bur. Stand. (US), Washington D.C. (1970).
- [65] A.D. Bandrauk et H. Shen, *Can. J. Chem.*, **70**, 555 (1992).
- [66] A.D. Bandrauk et H. Shen, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1185 (1993).
- [67] H.F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.*, **10**, 545 (1959).
- [68] S. Chelkowski, C. Foisy, et A.D. Bandrauk, *Phys. Rev. A*, **57**, 1176 (1998).
- [69] E. Aubanel, et A.D. Bandrauk, *Chem. Phys.*, **198**, 159 (1995).
- [70] E. Aubanel, et A.D. Bandrauk, *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 169 (1997).
- [71] J.I. Steinfeld, *Molecules and Radiation, An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, Second Edition, The MIT Press, Cambridge, 1986.