



Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines à l'aide d'impulsions infrarouges intenses à dérive de fréquence

Cathie Ventalon

► To cite this version:

Cathie Ventalon. Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines à l'aide d'impulsions infrarouges intenses à dérive de fréquence. Biophysique [physics.bio-ph]. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. $\langle$ NNT : $\rangle$. $\langle$ tel-00008323 $\rangle$

HAL Id: tel-00008323

<https://pastel.hal.science/tel-00008323v1>

Submitted on 17 Feb 2005

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

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



HAL Authorization



Thèse de doctorat de l'École Polytechnique

Spécialité :

Physique Quantique

présentée

par

Cathie Ventalon

pour obtenir le titre de Docteur de l'École Polytechnique

Sujet :

Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines à l'aide d'impulsions infrarouges intenses à dérive de fréquence

soutenue le 30 avril 2004 devant le jury composé de :

MM.	Bertrand Girard	Rapporteur
	Manuel Joffre	Directeur de Thèse
	Jean-Louis Martin	
	Marcus Motzkus	
	Emmanuel Rosencher	Président
	Peter Vöhringer	Rapporteur

Présentation des personnages

Merci, merci, merci ...

Critiques

Bertrand Girard, Peter Vohringer, Emmanuel Rosencher et Marcus Motzkus

Comme une pièce de théâtre ne saurait exister sans les critiques qui la font connaître, une thèse ne peut s'achever sans la présence d'un jury... Je tiens à remercier Bertrand Girard, Peter Vohringer, Emmanuel Rosencher et Marcus Motzkus d'avoir voyagé jusqu'à nos lointaines contrées pour faire partie de ce jury, et plus particulièrement Bertrand Girard et Peter Vohringer d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Pour Emmanuel, le voyage fut plus court (!), mais mes remerciements sont d'autant plus vifs que c'est en suivant ses conseils que j'ai atterri au LOB... Merci beaucoup pour ce très bon conseil, merci pour tout ce que j'ai pu apprendre pendant les deux années passées dans ton labo à l'ONERA, et merci aussi d'avoir présidé ce jury.

Directeur du théâtre

Jean-Louis Martin Bien plus que simple directeur du LOB, Jean-Louis a été l'un des personnages essentiels de cette thèse, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il déborde d'un enthousiasme incroyable pour la recherche, qu'il considère comme «l'unique aventure qu'il reste à vivre aujourd'hui». Dans le jargon télévisuel actuel, on appellerait Jean-Louis «le Coach». Combien de fois suis-je entrée dans son bureau démotivée par une manip qui patageait et s'enlisait, et dont j'avais l'impression qu'elle ne menait à rien? eh bien (vous me croirez si vous voulez) à chaque fois je suis ressortie en me disant que ce sujet de recherche était fascinant, et (un peu comme un livre ou une série TV) pressée de continuer la manip pour connaître la suite de l'histoire... En plus de cet enthousiasme débordant, Jean-Louis possède une qualité d'écoute et de compréhension à toute épreuve (les Lundad, en particulier, l'ont prouvé...). Merci Jean-Louis pour ton enthousiasme aussi communicatif, ainsi que pour ton soutien et tes conseils avisés. Et merci aussi pour les deux éditions des «Journées du LOB», qui nous ont menés successivement sur les plages de Cargèse et de Porquerolles!

Metteur en scène

Manuel Joffre Adeline (Bonvalet) a écrit dans les remerciements de sa thèse : «Tous ceux qui ont eu un jour la chance de travailler avec Manuel Joffre peuvent deviner combien ce travail lui doit». Une fois de plus, cela est mille fois vrai... cependant, si vous essayez de faire part de ce genre de réflexion à Manuel, il vous répondra : «C'est normal, je suis ton directeur de thèse». Parce que malgré ses qualités scientifiques extraordinaires (et je pèse mes mots !), Manuel reste modeste en toute circonstance... Pourtant, 5 minutes, une feuille de papier et un stylo lui sont en général suffisants pour répondre à n'importe laquelle de mes questions !!! Merci Manuel pour tes idées lumineuses, et pour avoir dirigé cette thèse d'une main de maître. Merci aussi pour ta gentillesse, ta patience et ta disponibilité, malgré toutes ces lourdes tâches dont tu fus accablé ces dernières années... Et enfin (last but not least !) merci d'avoir pris le temps et d'avoir trouvé les mots pour me donner confiance en moi...

Personnages principaux

James Fraser Comme vous commencez sans doute à le comprendre, le LOB est truffé de gens exceptionnels. Et James ne fait pas exception à cette règle ! Pendant 9 mois consécutifs, James et moi avons essayé de réaliser des oscillations de Rabi dans des puits quantiques (ce qui ne vous dit sans doute absolument rien, pas plus qu'à moi quand j'ai lu pour la première fois le sujet de ma thèse... ! mais bon, disons seulement que c'était une manip compliquée) : comme le montre tacitement ce manuscrit, nous avons échoué... Pourtant, même s'il n'est agréable pour personne de s'évertuer pendant de longs mois à chercher un signal qui n'existe pas, James était toujours enthousiaste, motivé, patient et disponible. Et efficace ! Parce que parallèlement à cette expérience «malheureuse», nous avons aussi posé ensemble les premières briques, solides et indispensables, sur lesquelles s'appuie ce travail de thèse. Consequently, James, I really would like to thank you for your enthusiasm, and also for your patience, your comprehension and your kindness. Thank you also for the birthday Donuts and the very nice week-end in your cottage !!!

Équipe technique

Dans les coulisses de l'expérience se cache une équipe technique d'une prodigieuse efficacité. Tout d'abord, nous avons un artiste pour mécanicien. Une monture me manque pour ma manip ? Je passe voir **Marcel Bierry**, et une demi-heure plus tard, je dispose de la monture idéale. Non seulement, elle est stable, de faible dimension et très pratique d'utilisation, mais en plus elle peut se transformer à loisir pour s'adapter à toutes les modifications farfelues qui

pourraient se produire dans la manip... Marcel pense toujours à tout et à l'avance... Et en plus, il est toujours prêt à laisser tomber sur le champ la pièce qu'il est en train de réaliser pour vous consacrer la demi-heure qui vous fera gagner une journée! Le problème, c'est que Marcel part à la retraite. Mais il a déjà un successeur, **Jean-Marc Sintès**, qui a fort à faire pour réaliser d'aussi jolies montures (voir figure 1), mais qui déjà a réalisé parmi tant d'autres choses un magnifique capot tout vert (une remarque, Adeline?) pour ma manip... Merci mille fois à tous les deux!



FIG. 1 : *Voici un exemple (qui parle à tout le monde !!!!) d'une pièce réalisée par Marcel. Admirez comme les pommes sont coupées et disposées de manière régulière et comme la pâte a une parfaite forme dentelée... Et faut-il ajouter que cette tarte était excellente ?*

Quant à **Xavier Solinas**... on pourrait le surnommer «l'inventeur». Vous avez vu dans votre catalogue préféré une électronique qui conviendrait à peu près à votre manip mais que votre bourse ne pourrait en aucun cas assumer? Alors Xavier sort sa baguette magique et vous fabrique l'objet de vos rêves, une électronique sur mesure, avec les fonctions qui manquaient à celle du catalogue et pour un budget au moins dix fois inférieur. Et en plus, il la fabrique à une vitesse hallucinante! parce que Xavier est ultra-efficace, aussi bien pour réaliser les électroniques des détecteurs infrarouges ou des photodiodes que pour apprendre à jouer au tennis!!! Un grand merci pour les dépannages électroniques, pour les réparations à domicile, pour ton punch, pour ton enthousiasme et ta bonne humeur, et aussi pour toutes les parties de tennis!

Le laboratoire d'Optique de **Claude Hamel** est une véritable caverne d'Ali Baba! Combien de fois ai-je été puiser à l'intérieur de ses tiroirs? Lames en CaF_2 , en calcite, en germanium... Merci Claude! Merci pour la découpe et le polissage de lames en tout genre, pour ta gentillesse, pour ton thé, et pour le gâteau au chocolat que tu as confectionné pour mon pot de thèse alors que tu ne pouvais même pas t'y rendre!

Autre membre de l'équipe choc, **André Campos** l'informaticien réalise aussi la hot line, pour thésarde désespérée rédigeant à la maison... Merci beaucoup! un énorme merci aussi à **Françoise Pétrequin** et à **Laure Lachapelle** pour leur remarquable efficacité au secrétariat et à la gestion, et pour toutes les missions si patiemment organisées (parfois *in extremis*, pardonnez-moi encore!). Et enfin, un grand merci à **Geneviève Caron** et à **Michael Marden** pour nous avoir gentiment fourni des échantillons d'hémoglobine.

Personnages «secondaires»

Préambule : Bien entendu, ces personnages n'ont de secondaire que le nom, et ont tous été présents sur le devant de la scène à un moment ou à un autre...

Delphine Débarre Delphine est la seule personne (exception faite, bien entendu, de Manuel) qui ait réussi à lire ma thèse en entier avant que je ne l'envoie aux rapporteurs. Bravo (il fallait quand même un certain courage), et merci mille fois!!! Merci pour toutes tes remarques constructives, pour les innombrables fautes d'orthographe qui ont disparues grâce à toi, et pour tes encouragements... Merci aussi pour toutes les soirées ciné et le «tennis-Ecole buissonnière» qui ont largement contribué à alléger le poids de la rédaction... Et puis, surtout, merci pour ta gentillesse, ton soutien, et ton amitié. Et tes conseils.

Sébastien Chénais Seb est sans doute l'intrus de ces remerciements, puisque contrairement à tous les autres, il ne travaille pas à Polytechnique. Et bien, cela ne l'a pas empêché de s'atteler à la lecture de mon premier chapitre, sans doute le plus coriace de tous pour qui n'a pas fait de mécanique quantique! Merci mille fois, Seb. Mais, tu t'en doutes, tu as été bien plus qu'un relecteur pour cette thèse. Tu as été un meilleur ami. Et ça compte. Alors, merci aussi et surtout pour ton soutien de tous les instants...

Adeline Bonvalet J'ai partagé avec Adeline une salle de manip et un laser, pour le meilleur et pour le pire. Le pire parce qu'un laser est parfois capricieux, et qu'il faut faire face à ses intempéries avec optimisme. Surtout quand la climatisation s'en mêle! Mais partager une salle de manip, cela signifie aussi partager des journées, des idées de manip, des discussions, de la musique, des pauses café, des éclats de rire, des états d'âme, tant de choses qui ont fait du LOB un endroit aussi agréable. Merci mille fois, Adeline, pour tout ça. Et merci aussi à ton grenier d'héberger mes cartons pendant ces deux prochaines années...

Antonello de Martino Même s'il ne travaille pas au LOB, Antonello est lui-aussi un personnage exceptionnel. Il est doué d'un savoir extraordinaire, et un nombre non moins extraordinaire d'idées fourmillent en permanence dans sa tête. J'ai surtout côtoyé Antonello à l'occasion de mon monitorat, pour lequel il était mon tuteur et mon mentor. Mais sa générosité (et sa curiosité!) l'ont poussé à s'intéresser aussi à ma thèse, et même à lire une grande partie

de ce manuscrit... Grazie tanto Antonello, per tutte le cose che mi hai insegnato, per aver letto la mia tesi, e anche (e soprattutto!) per la tua gentilezza e per i numerosi consigli veramente preziosi che mi hai dato durante questi tre anni ...

Nadia Belabas Si jamais un jour vous avez l'occasion de consulter quelques unes des thèses récentes qui ont été soutenues au labo (à savoir celles de Nadia Belabas, Thomas Polack et Wafa Amir), vous vous rendrez compte qu'elles se ressemblent énormément. Pas sur le fond bien-sûr (!) mais sur la forme... Car nous avons tous utilisé le même fichier tex réalisé avec grand soin (et amour?) par **Nadia** et son grand frère... Alors merci Nadia pour ce précieux fichier, pour la hotline rapide et efficace qui va avec, et pour avoir consacré un temps précieux à la relecture de ce manuscrit. Et puis, (doit-on le préciser ici?) merci pour tout le reste aussi : ton appart, les soirées qu'on y a passé avant que tu partes dans les Amériques, ton soutien, tes conseils, même à distance, même jusqu'au Viet Nam.

Thomas Polack, Kevin Kubarych et Jennifer Ogilvie Un énorme merci à **Thomas** pour les longues heures qu'il a passées à m'expliquer les tréfonds de la mécanique quantique, qui a patiemment répondu à toutes mes questions, même les plus absurdes ou désespérées («Mais en fait, Thomas, c'est quoi une fonction d'onde???»). Merci Thomas pour ta gentillesse, et pour toutes les longues conversations enrichissantes (scientifiques ou non) que nous avons pu avoir... Le problème, c'est que Thomas a soutenu sa thèse avant moi, et qu'il est donc parti du labo avant que j'aie pu lui poser toutes les questions qui m'assaillaient... Mais alors, fort heureusement, il y a eu **Kevin**. Kevin est une encyclopédie vivante, qui a réponse à tout... : qui a fait telle ou telle manip? qui a été le post doc de qui et pendant combien de temps? que valent les temps de vie des différents niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique linéairement couplé à un bain thermique? ... Alors, me direz-vous, comment fait-il pour avoir réponse à toutes ces questions? il lit tous les articles, qu'il stocke non dans ses tiroirs mais dans son petit ordinateur tout blanc, et dont il peut vous ressortir le plus adapté d'entre eux pour répondre à chacune de vos questions... Merci, Kevin! Et merci aussi pour toutes ces fautes d'anglais que tu as eu l'occasion de corriger ces derniers mois! Enfin, pour toutes les questions sur la Myoglobine ou l'Hémoglobine, ainsi que pour les répétitions de soutenance improvisées et en anglais, la spécialiste c'est **Jennifer**. Thanks for everything, Jen.

Et les autres... Merci à **Jean-Pierre Likforman** pour m'avoir initiée aux domaines de l'infrarouge et des femtosecondes, ainsi que pour m'avoir aidée à mettre en place les fondations de ce travail. Merci mille fois à **Antigoni Alexandrou** pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa bonne humeur et ses éclats de rire qui retentissent dans les couloirs du LOB. Merci aussi pour la soirée que tu as passée à me faire répéter ma première conférence, et pour le joli bouquet que tu as apporté pour mon pot de thèse. Merci à **Marten Vos** pour avoir eu l'idée lumineuse d'exciter une protéine en solution, et pour m'avoir conseillée sur la procédure à suivre pour mettre ladite protéine dans ladite solution. Merci aussi à **Julien Nagle** pour avoir longtemps

réfléchi avec nous pour savoir comment faire cette fameuse manip d'oscillation de Rabi dans les puits quantiques, et pour nous avoir fourni l'échantillon qui permettra sans doute d'y parvenir. Merci à **François Hache** et **Guillem Gallot** pour leurs idées lumineuses et conseils avisés en tout genre. Merci à **Marie-Claire Schanne-Klein** pour les innombrables questions fort utiles qu'elle a posées pendant la répétition de ma soutenance, et aussi pour tous les trésors dont son bureau et sa salle de manip sont truffés, et qu'elle n'hésite pas à prêter gentiment. Et enfin, merci à **Jean-Christophe Lambry** pour avoir rendu ma soutenance plus ludique, grâce à un petit film concocté par ses soins.

Décors

La salle de Manip La salle de manip est évidemment le décor le plus important, celui dans lequel la plupart des scènes importantes se jouent... Même si c'est essentiellement avec Adeline Bonvalet que je l'ai partagée, nous avons souvent été accompagnées par d'autres personnages : James Fraser qui décorait la salle avec des affiches bucoliques et absurdes, Antoine Monmayrant et ses CDs enchanteurs, Adeline Darmon et ses éclats de rire (presque aussi sonores que ceux d'Antigoni) et Kevin Kubarych et ses sourires amusés. Il a toujours régné dans cette salle de manip une atmosphère fort sympathique, malgré le bruit assourdissant des lasers associé à celui de la climatisation. Merci mille fois à vous tous pour avoir rendu cet endroit si agréable ! Et puis, je tiens aussi à remercier (ce qui est un peu absurde, je le conçois), les deux accessoires qui ont contribué à faire de cette pièce un lieu accueillant même à des heures indues : le lecteur CD, tout d'abord, qui clamait ses sons avec un volume d'autant plus fort que l'heure était avancée, et surtout le téléphone, dont le fil était suffisamment long pour manipuler et téléphoner en même temps...

Le labo de bio Le labo de bio est pour moi un endroit un peu effrayant. Préparer un échantillon ressemble à suivre une recette de cuisine, à l'exception près que l'on ne peut pas goûter la préparation à chacun des stades pour vérifier que l'on a pas oublié un ingrédient ! Et puis, la catastrophe, c'est quand la solution précipite. Alors là, après avoir en général cédé à un instant de panique, j'appelle à la rescousse l'un des habitants «permanent» de ce décor : Simona Cianetti, Eric Pilet, Thibaut Dartigalongue, Ursula Liebl, Clément Gautier, Annie Slama-Schwok, Marten Vos, Michel Négrerie, Isabelle Lamarre ou Latifa Bouzahir. Merci à vous tous pour votre aide dispensée patiemment à une novice de la chimie, et pour tous ces échantillons que vous avez sauvés d'un triste péril... ! merci aussi pour la bonne humeur qui règne sur les paillasses du labo de bio, que j'ai plaisir à fréquenter quand ce n'est pas pour y réaliser un échantillon...

La salle café La salle café est un endroit où l'on peut trouver ou entendre mille merveilles : gâteaux, chocolats, croissants, fromages, fous-rires, récit de la dernière gaffe des enfants de

chacun, photos de voyage, leçon sur l'accouchement ou l'allaitement, conflits de générations, magazines féminins (ils ont disparu !), ... et, bien sûr, du café. Merci aux auteurs de chacune de ces merveilles (ils se reconnaîtront !), parmi lesquels je distingue sans hésiter la machine à café du LOB, qui fait le meilleur café.

Bords du lac et restos divers La très bonne ambiance qui régnait entre les thésards/stagiaires/postdocs du labo nous a permis d'agrandir notre champ de vue à tout le domaine de l'École Polytechnique, et même jusqu'à la ville de Paris. Les protagonistes furent, plus ou moins par ordre d'apparition : Thomas Polack, Nadia Belabas, Emmanuel Péronne, Eric Pilet, Hugues Mesnil (dont j'ai récupéré le bureau rempli de trésors), Wafa Amir, Gérard Lipovsky, James Fraser, Antoine Monmayrant, Thibaut Dartigalongue, Anne Colonna, Clément Gautier, Thierry Boulesteix, Andréa Sodolescu, Delphine Débarre, Adeline Darmon, Simona Cianetti, Kevin Kubarych et Jennifer Ogilvie, Ana-Maria Pena. Un grand merci à tous !

Un clin d'œil et un merci tout particulier à mes plus proches compagnes et fidèles cuisinières : Adeline D, Anne, Delphine et Simona. Que la vie vous sourie !

Le Canada et autres pays étrangers Comme j'ai été une thésarde chanceuse, j'ai eu l'occasion maintes fois d'étendre ce décor à des pays étrangers : Canada, Italie, Autriche, Etats-Unis, Japon... J'en profite en particulier pour remercier Paul Corkum de m'avoir accueillie dans son laboratoire à Ottawa pendant le mois de septembre 2001.

Et pour finir...

Merci à Pascale Clark, Anne et Seb pour m'avoir accompagnée (virtuellement ou non) dans mes trajets jusqu'au LOB,

Merci à tous les cuisiniers du pot de thèse,

Merci à mes parents pour l'organisation magistrale du dit pot de thèse, pour les bouteilles de champagne et les pizzas, et aussi (bien évidemment...) pour leur soutien au cours de ces nombreuses années,

Merci à tous les habitants du LOB pour la bonne humeur qui y règne,

Et enfin, merci à Emmanuel Beaurepaire pour m'avoir si gentiment recommandée à mon futur chef, et à Jérôme Mertz de m'accueillir dans son labo pour la suite des aventures. Mais cela est une autre histoire...

Table des matières

Introduction	1
1 Ascension cohérente dans différents systèmes	7
1.1 Modélisation	8
1.1.1 Modèle de Bloch	8
1.1.1.1 Système isolé de son environnement	9
1.1.1.2 Terme de relaxation de la matrice densité	11
1.1.2 Approximation du champ tournant	12
1.1.2.1 Passage dans le référentiel tournant / Représentation d'interaction	12
1.1.2.2 Approximation de l'onde tournante	14
1.1.2.3 Comparaison des résultats avec et sans l'approximation du champ tournant	14
1.2 Systèmes à deux niveaux	16
1.2.1 Excitation du système par une impulsion limitée par transformée de Fou- rier : Oscillations de Rabi	17
1.2.1.1 Evolution de la population dans l'état excité au cours du temps	17
1.2.1.2 Population dans l'état excité en fonction de l'énergie de l'impul- sion excitatrice	19
1.2.1.3 Influence du temps de déphasage et du temps de vie du niveau excité	20
1.2.1.4 Illustration expérimentale	22
1.2.2 Excitation du système par une impulsion à dérive de fréquence : passage adiabatique rapide	25
1.2.2.1 Etude théorique	25
1.2.2.2 Calcul de l'excitation cohérente d'un système avec une impul- sion à dérive de fréquence	31
1.2.2.3 Influence de l'énergie de l'impulsion excitatrice	32
1.2.2.4 Influence de la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice et du temps de déphasage	33
1.2.2.5 Comparaison entre oscillations de Rabi et passage adiabatique .	35
1.2.2.6 Illustration expérimentale	36

1.3	Systèmes à trois niveaux	36
1.3.1	Echelle à trois niveaux «quasiment harmonique»	37
1.3.1.1	Etude théorique	37
1.3.1.2	Influence de la dérive de fréquence et de l'énergie de l'impulsion	40
1.3.2	Système à quasi-deux niveaux, dont le niveau excité est dégénéré	46
1.3.3	Configuration Λ ... et retour aux échelles	47
1.3.3.1	Simulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP)	47
1.3.3.2	Variantes du STIRAP dans des échelles électroniques	51
1.4	Échelle anharmonique à N niveaux	52
1.4.1	Analyse théorique	52
1.4.2	Calcul de la population dans les différents niveaux de l'échelle, en fonction du temps, de l'énergie et de la dérive de fréquence	53
1.4.2.1	Quelques premiers résultats obtenus avec une échelle à six niveaux	53
1.4.2.2	Cas d'une échelle contenant un très grand nombre de niveaux.	61
1.4.3	Quelques expériences d'ascension d'échelles anharmoniques à N niveaux, $N > 3$	68
2	Source infrarouge et caractérisation	73
2.1	Génération d'impulsions infrarouges intenses	74
2.1.1	Étude des différentes techniques de génération d'impulsions infrarouges ultracourtes et définition de l'architecture globale de notre source	74
2.1.1.1	Redressement optique	77
2.1.1.2	Notions théoriques sur la différence de fréquences avec des impulsions courtes : comment choisir un cristal de différence de fréquences ?	79
2.1.1.3	Différence de fréquences après un amplificateur à deux couleurs	83
2.1.1.4	Amplification paramétrique optique	85
2.1.1.5	Conversion de fréquences vers l'infrarouge moyen en deux étages non-linéaires successifs	87
2.1.1.6	L'architecture de notre source	88
2.1.2	L'amplificateur paramétrique optique	89
2.1.2.1	Architecture de l'OPA	89
2.1.2.2	Résultats	94
2.1.3	La différence de fréquences	94
2.1.3.1	Recombinaison spatio-temporelle des impulsions signal et complémentaire :	94
2.1.3.2	Description de l'étage de différence de fréquences	95
2.1.3.3	Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de GaSe	98
2.1.3.4	Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de AgGaS ₂	102
2.1.3.5	Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de CdSe	102

2.2	Caractérisation des impulsions	103
2.2.1	Mesure du spectre	103
2.2.1.1	Description et comparaison des différentes techniques de mesure d'un spectre infrarouge	104
2.2.1.2	Mise en œuvre de notre spectromètre par transformée de Fourier	108
2.2.1.3	Résultats	110
2.2.2	Mesure de la durée des impulsions	113
2.2.2.1	Principe et mise en œuvre	113
2.2.2.2	Résultats obtenus	115
2.2.2.3	Petite parenthèse : utilisation d'un dispositif similaire pour me- surer un spectre autour de 20 μm	117
2.2.3	Caractérisation complète des impulsions infrarouges : mesure de la phase spectrale au moyen du HOT SPIDER Temporel	119
2.2.3.1	Introduction générale sur la mesure de la phase spectrale	119
2.2.3.2	Les techniques utilisées dans l'infrarouge	120
2.2.3.3	Principe du HOT SPIDER temporel	124
2.2.3.4	Mise en œuvre expérimentale : la recette à suivre pour mesurer la phase spectrale avec le HOT SPIDER temporel	127
2.2.3.5	Résultats et validation de la méthode	134
2.2.3.6	Avantages et limitations du HOT SPIDER temporel	136
3	Ascension vibrationnelle dans les Hémoprotéines	139
3.1	Présentation de l'expérience infrarouge	139
3.1.1	Que peut-on attendre d'une expérience pompe-sonde résolue spectralement ?	140
3.1.2	Mise en œuvre expérimentale	142
3.1.2.1	Introduction d'une dérive de fréquence sur l'impulsion de pompe infrarouge.	142
3.1.2.2	Architecture de l'expérience pompe-sonde résolue spectralement	143
3.1.2.3	Superposition des deux faisceaux infrarouges	145
3.1.2.4	Rapport signal sur bruit	147
3.1.2.5	Préparation de l'échantillon	148
3.2	Premiers résultats expérimentaux	151
3.2.1	Ascension vibrationnelle dans la carboxy-myoglobine	151
3.2.2	Une ascension vibrationnelle plus ou moins efficace selon la dérive de fréquence utilisée	155
3.2.3	Temps de déphasage et anharmonicité des fréquences	158
3.2.4	Résultats obtenus pour un délai pompe-sonde de 7 ps	163
3.2.4.1	Régime d'excitation et quelques remarques sur la répartition de la population dans les niveaux excités	163
3.2.4.2	«Le problème de l'intégrale»	165

3.2.5	Résultats expérimentaux en fonction du délai pompe-sonde	168
3.3	Une sonde visible	173
3.3.1	Introduction	173
3.3.2	Mise en œuvre expérimentale	175
3.3.3	Résultats expérimentaux	178
3.4	Retour à l'expérience tout-infrarouge	180
3.4.1	Interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans la section 3.2 . .	181
3.4.1.1	Anharmonicité électrique de la vibration	181
3.4.1.2	Temps de vie des premiers niveaux excités	182
3.4.2	Simulations des différents résultats expérimentaux	186
3.4.2.1	Introduction des inhomogénéités dans le programme de simulation	186
3.4.2.2	Simulations des résultats obtenus au délai de 16 ps pour différentes valeurs de la dérive de fréquence	189
3.4.2.3	Signal attendu dans un cristal de protéines et dans le cas d'une intensité de pompe spatialement homogène	190
3.4.2.4	Oscillations en fonction de la dérive de fréquence?	194
Conclusion et Perspectives...		197
A Notations, conventions et formulaire		203
A.1	Transformée de Fourier et champ électrique	203
A.2	Phase spectrale et phase temporelle	203
B Mesure de la différence de marche		207
C Mise en forme des impulsions infrarouges		211
D Introduction des inhomogénéités dans les simulations		217
D.1	Mise en évidence d'une distribution d'intensité effective	217
D.2	Calcul de la distribution d'intensité $g(\eta)$	220
D.3	Effet de chaque source de moyennage	221

Introduction

Où il est question de contrôle cohérent, d'hémoprotéines, ainsi que d'excitation vibrationnelle des molécules biologiques. . .

De nombreuses fonctions biologiques reposent sur des réactions biochimiques se déroulant au sein de différentes protéines. La plupart de ces réactions font intervenir des mouvements internes à la protéine évoluant sur une grande gamme d'échelles de temps, les plus rapides ayant lieu à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Parmi ces mouvements rapides, certains ont un rôle fonctionnel crucial car ils gouvernent l'évolution du complexe protéique sur un «chemin réactionnel». C'est en particulier le cas des mouvements associés au franchissement du col énergétique lors d'une catalyse ou de la dissociation d'un ligand par rupture d'une liaison chimique. L'étude des protéines dans leur régime dynamique est donc un préalable à la compréhension de leur fonctionnement qui dépend de façon critique des caractéristiques de conformations transitoires très fugaces. D'un point de vue expérimental, il s'agit de synchroniser les réactions au sein d'un ensemble de protéines avec une précision temporelle inférieure à la centaine de femtosecondes. L'approche traditionnelle consiste à exciter ces molécules à l'aide d'impulsions ultracourtes dans le domaine visible ou ultraviolet. La molécule passe alors dans un état électronique excité, qui a pour effet de déclencher de manière ultrarapide la réaction biochimique considérée (dissociation du ligand, transfert d'électron, isomérisation...).

Ce travail a pour but d'ouvrir une nouvelle voie d'excitation des molécules biologiques, qui devrait permettre de mieux comprendre la dynamique d'évolution de la protéine sur le chemin réactionnel. La méthode développée consiste à exciter la molécule biologique étudiée à l'aide d'impulsions infrarouges de manière à déposer l'énergie directement dans les vibrations de la molécule, ce qui autorise en principe un contrôle de l'accès au col énergétique sans avoir à utiliser l'artifice d'un état électronique intermédiaire. Pour déposer le plus d'énergie possible dans la vibration excitée dans la perspective de s'approcher de l'état de transition de la réaction catalysée par la protéine, nous utiliserons la technique d'ascension vibrationnelle décrite ci-dessous.

Définition de l'état de transition : Considérons par exemple une protéine dont le rôle implique la fixation d'un ligand. La figure 2 montre l'énergie potentielle du système complet

(protéine + ligand) en fonction de la distance entre le ligand et l'atome de la protéine auquel il peut se lier. Deux états stables apparaissent -l'état lié et l'état dissocié- entre lesquels se situe l'état de transition. Le comportement de la protéine est gouverné par la forme de la surface de potentiel autour de cet état de transition, qui impose notamment la probabilité de transition entre les deux états. Il serait très intéressant de mesurer la forme exacte de la surface de potentiel au voisinage de l'état de transition, d'évaluer la barrière d'énergie qui sépare l'état lié de l'état dissocié et d'observer comment les conditions extérieures influencent ces différents paramètres. Notons aussi que la connaissance de l'état de transition est particulièrement importante pour les enzymes, dont le domaine de fonctionnement se situe exclusivement autour de cet état.

L'ascension vibrationnelle, une technique pour approcher l'état de transition des protéines : Le principe de l'ascension vibrationnelle est également représenté sur la figure 2. Tout d'abord, il est important de remarquer que la forme anharmonique du potentiel impose que les fréquences de transition de l'échelle vibrationnelle diminuent au cours de l'ascension. L'ascension vibrationnelle repose donc sur l'utilisation d'une impulsion infrarouge dont le spectre est suffisamment large pour recouvrir les fréquences d'absorption de plusieurs transitions. De plus, l'efficacité de l'excitation est grandement accrue si cette impulsion présente une dérive de fréquence négative (c'est-à-dire adaptée à la forme de l'échelle) de sorte que ses composantes basses fréquences précèdent ses composantes hautes fréquences. Ainsi, à l'aide d'une seule impulsion on peut espérer exciter successivement plusieurs transitions de l'échelle, et s'approcher de l'état de transition. Une technique auxiliaire (telle que la diffraction de rayons X, ou l'absorption d'une autre impulsion laser) peut alors permettre de sonder la protéine dans cet état vibrationnel excité. Dans le cas d'un spectre de l'impulsion excitatrice suffisamment large pour recouvrir l'ensemble des transitions de l'échelle vibrationnelle, l'impulsion infrarouge pourrait en principe conduire la protéine jusqu'à son état de transition : le système pourrait alors relaxer vers l'état dissocié.

L'ascension vibrationnelle peut être très efficace si elle est réalisée en régime cohérent, c'est-à-dire avec des impulsions plus courtes que le temps de déphasage du système (qui est de l'ordre de la picoseconde pour les vibrations étudiées dans ce travail [1]). En effet, dans ce régime d'excitation Corkum *et al.* ont montré que les niveaux les plus excités de l'échelle pouvaient être atteints avec une probabilité de l'ordre de 50 %, grâce à l'utilisation d'une seule impulsion laser intense dont la dérive de fréquence est bien adaptée à la forme de l'échelle [2]. Plus généralement, l'ascension vibrationnelle fait en fait partie des techniques de contrôle cohérent, qui consistent à utiliser le champ électrique d'une impulsion laser pour manipuler directement l'état quantique d'un système et conduire ce système vers l'état final désiré. L'un des intérêts majeurs de ces techniques serait de contrôler des réactions chimiques avec une efficacité pouvant théoriquement avoisiner 100 %. Cela représente un gain en efficacité (par rapport au régime incohérent) qui est particulièrement spectaculaire dans le cas de l'ascension vibrationnelle. En effet, dans le régime incohérent au plus 50 % de la population d'un état peut être transférée vers l'état immédiatement supérieur de l'échelle : pour atteindre le Nième niveau excité, le

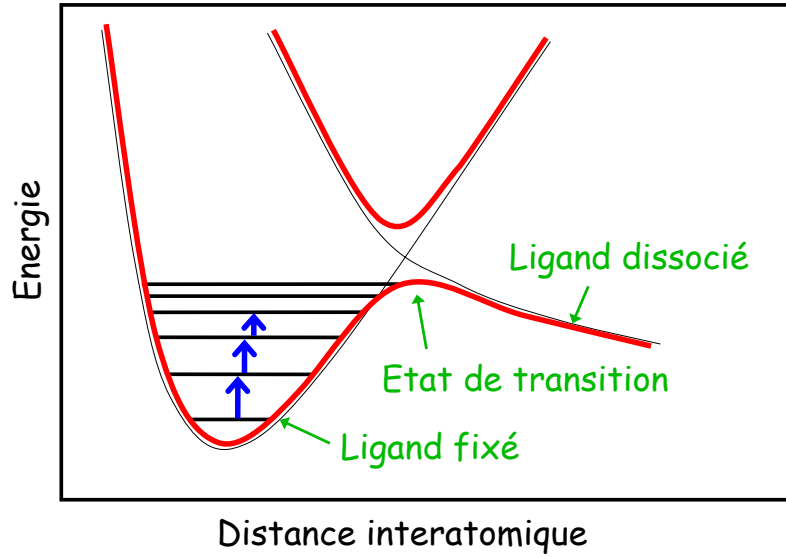


FIG. 2 : Surface de potentiel d'une protéine associée à un ligand, en fonction de la distance interatomique entre le ligand et l'atome de la protéine auquel il peut se lier. Nous avons représenté les états liés et dissociés, ainsi que l'état de transition entre ces deux états.

rendement maximal est donc de $1/2^N$. Dans le régime cohérent, par contre, Corkum *et al.* montrent théoriquement que la molécule de HF peut être dissociée avec une probabilité de 50 %. L'échelle vibrationnelle considérée contenant 24 niveaux d'énergie, cela représente donc un gain en efficacité de l'ordre de $2^{23} \approx 8.10^6$ par rapport au régime incohérent.

Jusqu'à présent, l'ascension vibrationnelle a été démontrée uniquement dans de petites molécules telles que NO [3, 4], $W(CO)_6$ [5, 6, 7], $Mo(CO)_6$ [7], $Fe(CO)_5$ [7], $Cr(CO)_6$ [7, 8] ou CH_2N_2 [9].

Les hémoprotéines, des systèmes bien adaptés à cette nouvelle voie d'excitation :

Nous avons choisi d'exciter la vibration de la molécule de CO liée à une hémoprotéine. Cette vibration se situe à une longueur d'onde de $5 \mu m$ (environ), dans un domaine spectral où les hémoprotéines sont transparentes. Nous étudierons plus particulièrement deux protéines : la myoglobine et l'hémoglobine. Ces deux protéines ont déjà été abondamment étudiées par ailleurs : elles sont notamment les premières dont la structure tridimensionnelle ait été résolue par diffraction de rayons X [10, 11], et aussi parmi les premières dont la séquence des acides aminés ait été déterminée. Cet intérêt tout particulier qui leur est porté est probablement lié à l'importance de leur rôle physiologique [12]. En effet, la myoglobine est responsable du stockage de l'oxygène dans les muscles, tandis que l'hémoglobine transporte l'oxygène dans le sang. Nous avons représenté la structure de l'hémoglobine sur la figure 3 (à gauche) : cette protéine est constituée de 4 sous-unités (deux chaînes α et deux chaînes β), donc chacune présente une structure tridimensionnelle très proche de celle de la myoglobine. En particulier, chaque sous-

unité contient un hème, qui est une molécule plane dont l'atome de fer central fixe le ligand stocké ou transporté par la protéine. Ce ligand peut être une molécule de dioxygène, mais aussi de monoxyde d'azote ou de monoxyde de carbone (pour ne citer que ces trois là). Une propriété remarquable de l'hémoglobine est le fonctionnement concerté des 4 sous-unités : en effet, la fixation de O_2 en un site favorise la fixation de O_2 aux autres sites [12].

La figure 3 (à droite) montre la structure de la poche de l'hème de la myoglobine dans le cas où une molécule de CO est fixée sur l'atome de fer : il apparaît notamment que la molécule de CO est perpendiculaire au plan de l'hème. Des études montrent que sa fréquence de vibration est intimement liée à la position des acides aminés les plus proches de l'hème, et notamment du résidu His⁶⁴ [13].

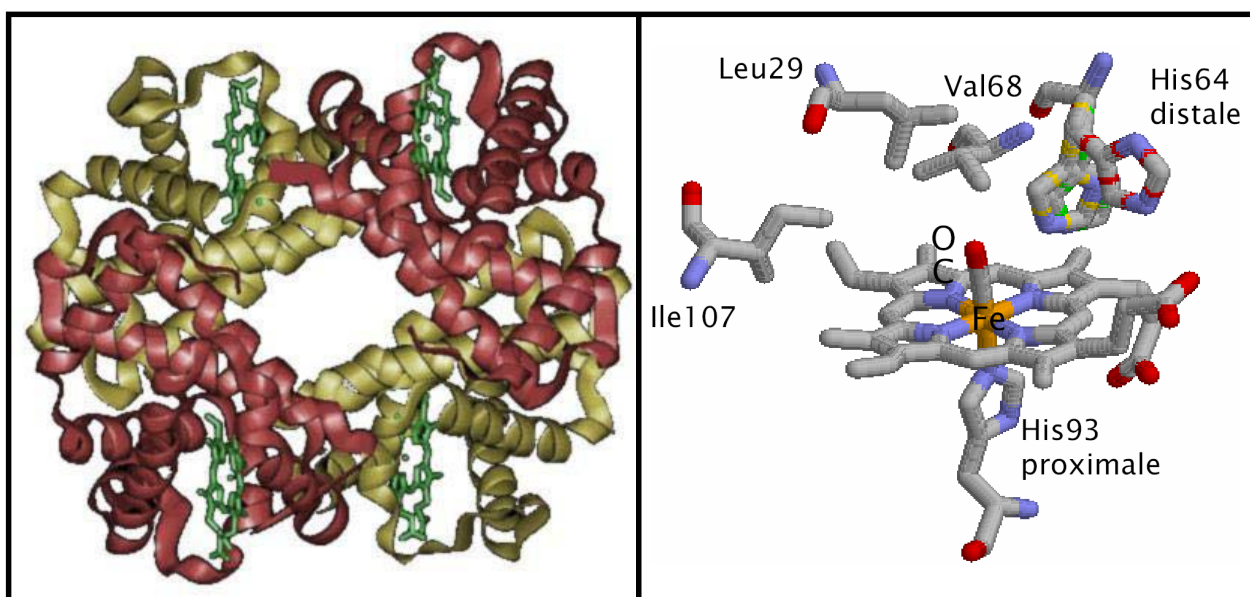


FIG. 3 : A gauche : structure de la molécule d'hémoglobine. Nous reconnaissons les 4 sous-unités de la protéine, chacune contenant un hème. A droite : schéma de la poche de l'hème de la myoglobine. Une molécule de CO est liée à l'atome de Fer de l'hème (qui est la molécule plane située au centre de la figure). Les acides aminés les plus proches de l'hème sont représentés.

L'existence de mouvements cohérents a été démontrée dans de nombreuses protéines, comme les hémoprotéines [14,15] ou les centres réactionnels bactériens [16,17]. Cela constitue un argument en faveur de la faisabilité d'une expérience d'ascension vibrationnelle cohérente dans les protéines. En particulier, dans plusieurs hémoprotéines des expériences ont montré que l'excitation de l'hème par une impulsion ultracourte visible pouvait induire un mouvement cohérent de l'ensemble des atomes situés dans l'environnement du ligand [18].

Objectif et stratégie adoptée : L'objet de cette thèse est donc de graver l'échelle vibrationnelle de la molécule de CO liée à une hémoprotéine. Notons ici que l'excitation de la vibration

Fer-Carbone pourrait apporter des renseignements plus directs sur le fonctionnement de la protéine, mais cette vibration est située à une longueur d'onde de $20\text{ }\mu\text{m}$ à laquelle d'autres modes de la protéine absorbent. Il est donc impossible de l'exciter de manière sélective directement dans l'infrarouge.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, une expérience d'ascension vibrationnelle nécessite des impulsions infrarouges intenses et larges spectralement, de manière à exciter le plus grand nombre de transitions possible de l'échelle anharmonique. La première partie de ce travail a donc concerné la génération d'impulsions infrarouges intenses et ultracourtes. Nous avons ensuite caractérisé ces impulsions en mesurant leur durée, ainsi que leur amplitude et leur phase spectrale. En particulier, nous avons mis en œuvre une méthode originale de caractérisation complète d'impulsions infrarouges.

Dans une seconde (et dernière) étape, nous avons utilisé ces impulsions infrarouges pour exciter la vibration d'une molécule de CO liée à la myoglobine, puis à l'hémoglobine. Nous avons ainsi réalisé la première expérience d'ascension vibrationnelle dans une molécule biologique.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

- Le **chapitre 1** est un chapitre théorique qui recense la plupart des techniques d'ascension cohérente, dans des systèmes à 2, 3 et N niveaux. En particulier, nous modélisons l'interaction entre une onde lumineuse et une échelle anharmonique de plusieurs niveaux d'énergie, et nous cherchons à comprendre l'influence des paramètres de l'impulsion (notamment son énergie et sa dérive de fréquence) sur l'efficacité de l'ascension.
- Le **chapitre 2** décrit la génération et la caractérisation des impulsions infrarouges intenses nécessaires aux expériences d'ascension vibrationnelle. En particulier, une méthode originale de caractérisation complète d'impulsions infrarouges y est exposée.
- Le **chapitre 3** présente les expériences d'ascension vibrationnelle dans la myoglobine et dans l'hémoglobine. Les résultats expérimentaux sont analysés à l'aide du programme de simulation introduit dans le chapitre 1.

Chapitre 1

Ascension cohérente dans des systèmes à 2, 3 et N niveaux

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques techniques permettant d'exciter efficacement un système à plusieurs niveaux d'énergie. Bien entendu, les méthodes diffèrent selon l'architecture du système, c'est-à-dire selon la position des niveaux d'énergie. Le cas le plus simple est celui du système à deux niveaux, qui est à la base de tous les autres systèmes. Nous verrons dans ce cas simple deux techniques différentes conduisant à une inversion de population complète, en régime cohérent. Mais l'architecture qui nous intéresse plus particulièrement est celle de l'échelle anharmonique, associée par exemple aux niveaux vibrationnels d'une molécule dans l'état électronique fondamental (voir figure 2). Quelles sont les techniques efficaces qui permettent de peupler le n ème niveau excité de cette échelle?

L'idée la plus simple est d'utiliser une seule impulsion, accordée sur la transition $|0\rangle \rightarrow |N\rangle$. Cependant, l'efficacité du processus est grandement limitée par la très faible valeur du dipôle de transition entre les niveaux $|0\rangle$ et $|N\rangle$; cette transition est d'ailleurs interdite dans le cas d'un oscillateur harmonique dès lors que $N > 1$. Une autre idée est d'utiliser N impulsions successives, pour franchir une à une toutes les transitions de l'échelle. Comme chacune de ces N interactions peut avoir en régime cohérent une efficacité de 100%, on peut espérer transférer toute la population sur le niveau $|N\rangle$ de l'échelle. Cependant, cette méthode présente deux inconvénients. Tout d'abord, elle est très compliquée à mettre en œuvre, puisqu'elle nécessite N impulsions *a priori* différentes. Ensuite, l'interaction entre le système et les N impulsions requiert un temps important, ce qui limite considérablement l'efficacité du transfert de population si les niveaux intermédiaires ont des durées de vie courtes. Une autre approche, valable si l'échelle est faiblement anharmonique, consiste en une excitation par une seule impulsion large bande dont le spectre recouvre l'ensemble des transitions. C'est à la fois plus simple et plus rapide. Si en plus cette impulsion présente une dérive de fréquence adaptée à la forme de l'échelle, l'interaction peut être très efficace (Corkum *et al.* montrent théoriquement qu'on peut atteindre les niveaux les plus excités de l'échelle avec une probabilité de l'ordre de 50% [2]).

Dans le cadre de cette dernière approche, ce chapitre décrit l'interaction entre une seule

impulsion large-bande et un système à 2, 3 ou N niveaux, les systèmes à 3 et N niveaux étant des échelles faiblement anharmoniques. Il s'articule de la façon suivante :

- Dans une première partie, nous modélisons l'interaction entre une impulsion lumineuse et une échelle anharmonique en régime cohérent. Nous mettons en place un outil permettant de calculer numériquement l'évolution de l'état du système au cours de l'excitation. Nous nous limitons à une impulsion excitatrice de spectre gaussien présentant une dérive de fréquence linéaire. Le système, quant à lui, est une échelle faiblement anharmonique comportant un nombre de niveaux arbitraire. Ces calculs se font dans le cadre du modèle de Bloch.
- Dans les trois parties suivantes, nous étudions successivement les systèmes à 2, 3 et N niveaux. Dans chacun des cas, nous essayons de comprendre comment rendre l'interaction entre le champ et le système la plus efficace possible. En d'autres termes, nous déterminons quel type d'impulsion peut conduire à une ascension complète, jusqu'au niveau le plus élevé. Plus généralement, nous utilisons le programme de simulation décrit dans la première partie pour étudier l'influence des différents paramètres de l'impulsion (comme son énergie et sa dérive de fréquence) sur l'état final du système. Nous nous appuyons aussi sur de nombreux résultats expérimentaux tirés de la littérature et qui concernent des systèmes réels très divers.

1.1 Modélisation de l'interaction entre une impulsion lumineuse et une échelle anharmonique à N niveaux

1.1.1 Modèle de Bloch

Dans cette section, nous décrivons l'interaction entre une impulsion lumineuse et une échelle anharmonique dans le cadre suivant :

- Nous faisons l'approximation dipolaire électrique : nous négligeons l'effet du champ magnétique de l'impulsion laser, et nous supposons que le champ électrique est uniforme spatialement sur le système excité (c'est-à-dire que sa longueur d'onde est très grande devant les dimensions du système).
- Nous faisons également les approximations du modèle de Bloch, c'est-à-dire que nous supposons que les interactions du système avec son environnement peuvent se mettre sous la forme de relaxations exponentielles des cohérences et des populations.
- Nous supposons ensuite que l'impulsion lumineuse excitatrice présente un spectre gaussien et une dérive de fréquence linéaire.
- Enfin, nous faisons l'hypothèse que l'anharmonicité du système est faible (et indépendante du niveau considéré).

Dans cadre du modèle de Bloch, l'opérateur densité ρ du système à N niveaux obéit à l'équation suivante [19]:

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] + i\hbar \frac{d\rho}{dt} \Big|_{relax} \quad (1.1)$$

Le premier terme décrit l'évolution de l'oscillateur anharmonique isolé de son environnement, qui subit uniquement l'interaction avec le champ électrique excitateur. Le second terme modélise la présence d'un bain thermique auquel est couplé le système.

1.1.1.1 Système isolé de son environnement

L'évolution du système isolé de son environnement est donc régie par l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (1.2)$$

Expression du hamiltonien du système: Le hamiltonien H s'écrit $H(t) = H_a + W(t)$ où H_a décrit l'évolution libre de l'oscillateur anharmonique et $W(t)$ traduit l'interaction dipolaire électrique. Dans la base des états propres de l'échelle anharmonique, H_a est une matrice diagonale :

$$H_a = \begin{pmatrix} \hbar\omega_0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \hbar\omega_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \hbar\omega_{N-1} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Les fréquences ω_k s'écrivent de la façon suivante :

$$\omega_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \omega_{10} + \frac{1}{2} \alpha k(k-1) \omega_{10} \quad (1.4)$$

où α est un nombre sans dimension représentant l'anharmonicité de l'échelle. Le premier terme de cette équation donne les fréquences d'un oscillateur harmonique, et le second traduit l'anharmonicité. Avec cette expression, l'écart en fréquence entre deux transitions successives de l'échelle est égal à $\alpha\omega_{10}$. Il est donc indépendant de la transition considérée. Nous verrons que cette hypothèse est effectivement vérifiée dans le cas de la molécule de CO liée à l'hémoglobine.

Pour calculer le terme de couplage $W(t)$ entre le système à N niveaux et le champ électrique $E(t)$, nous supposons que l'anharmonicité de l'échelle est faible. Au premier ordre, l'opérateur dipôle D du système est alors celui d'un oscillateur harmonique :

$$W(t) = -DE(t) = -\mu E(t)(a + a^+) = -\mu E(t) \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \ddots & \vdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \sqrt{N-1} \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{N-1} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

où a et a^+ sont les opérateurs annihilation et création, et μ est le dipôle de transition entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$.

Calcul du terme $\mu E(t)$: Dans le cadre de nos simulations, le champ électrique réel $E(t)$ est celui d'une impulsion présentant une dérive de fréquence linéaire au cours du temps. Son spectre est gaussien et centré sur la fréquence ω_p . Exprimons ce champ.

Considérons tout d'abord une impulsion à spectre gaussien limitée par transformée de Fourier. Le champ complexe $\mathcal{E}_0(t)$ d'une telle impulsion s'écrit simplement :

$$\mathcal{E}_0(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^2} e^{-i\omega_p t} \quad (1.6)$$

$\mathcal{E}_0$ peut être choisi réel (cela revient à fixer l'origine des phases). t_0 représente la demi-largeur à 1/e de ce champ électrique. Notons que le choix de ce paramètre fixe la largeur spectrale $\Delta\omega$ de l'impulsion. Dans l'espace des fréquences, ce champ s'exprime par :

$$\mathcal{E}_0(\omega) = TF(\mathcal{E}_0(t)) = \mathcal{E}_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^2} e^{-i(\omega_p - \omega)t} dt \quad (1.7)$$

soit :

$$\mathcal{E}_0(\omega) = \mathcal{E}_0 \sqrt{\pi} t_0 e^{-\left(\frac{t_0(\omega - \omega_p)}{2}\right)^2} \quad (1.8)$$

Introduisons maintenant une dérive de fréquence linéaire ; nous obtenons le champ $\mathcal{E}(\omega)$:

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_0(\omega) e^{\frac{i}{2}\varphi''(\omega - \omega_p)^2} = \mathcal{E}_0 \sqrt{\pi} t_0 e^{-\left(\frac{t_0^2 - 2i\varphi''}{2}\right)(\omega - \omega_p)^2/4} \quad (1.9)$$

où φ'' est la dérive de fréquence de l'impulsion. Dans l'espace des temps ce champ s'écrit finalement :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \frac{t_0}{t_p} e^{-\left(\frac{t}{t_p}\right)^2} e^{-i\omega_p t} \quad (1.10)$$

$$\text{où } t_p = \sqrt{t_0^2 - 2i\varphi''} \quad (1.11)$$

Le champ réel est alors :

$$E(t) = \frac{1}{2} (\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t)) = E_0 \operatorname{Re} \left(\frac{t_0}{t_p} e^{-\left(\frac{t}{t_p}\right)^2} e^{-i\omega_p t} \right) \quad (1.12)$$

(Notons que $E_0 = \mathcal{E}_0$ puisque $\mathcal{E}_0$ était choisi réel.)

A ce stade, nous avons deux paramètres indépendants dans le calcul (E_0 et μ) qui n'interviennent que par leur produit. Nous allons les remplacer par un autre paramètre proportionnel à ce produit, la surface de l'impulsion excitatrice, que nous définissons par la relation :

$$\text{surface} = \frac{1}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu \mathcal{E}(t) e^{i\omega_p t} dt \right| = \frac{\mu}{\hbar} |\mathcal{E}(\omega_p)| = \frac{\mu E_0 t_0 \sqrt{\pi}}{\hbar} \quad (1.13)$$

Notons que cette surface est indépendante de la dérive de fréquence de l'impulsion.

Remarque : Dans le cas d'un système à deux niveaux, la surface de l'impulsion est souvent définie par : $\frac{1}{\hbar} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu \mathcal{E}(t) e^{i\omega_{10} t} dt \right| = \frac{\mu}{\hbar} |\mathcal{E}(\omega_{10})|$; la probabilité d'excitation du système est alors directement proportionnelle au carré de la surface. Nous préférons, dans ce manuscrit, choisir un paramètre indépendant de la transition excitée. En effet, dans le cas des échelles anharmoniques

à N niveaux ($N > 2$), plusieurs transitions de fréquences différentes sont excitées simultanément. De plus, avec la définition choisie ici, on démontre facilement que l'énergie de l'impulsion est proportionnelle au carré de la surface (à largeur spectrale constante) : dans les simulations, nous utiliserons donc ce paramètre pour faire varier l'énergie de l'impulsion excitatrice.

Le terme multiplicatif de la matrice de couplage $W(t)$ s'écrit finalement :

$$\mu E(t) = \hbar \frac{\text{surface}}{\sqrt{\pi}} \cdot \text{Re} \left(\frac{1}{t_p} e^{-\left(\frac{t}{t_p}\right)^2} e^{-i\omega_p t} \right) \quad (1.14)$$

1.1.1.2 Terme de relaxation de la matrice densité

Le second terme de l'équation 1.1 modélise les interactions du système à N niveaux avec son environnement. Il décrit comment les populations (termes diagonaux de la matrice densité) et les cohérences (termes non diagonaux) relaxent au cours du temps, en raison du couplage avec un bain thermique. Pour un système à deux niveaux, nous avons les relations suivantes :

$$\left. \frac{d\rho_{11}}{dt} \right|_{\text{relax}} = -\frac{\rho_{11}}{T_1} \quad (1.15)$$

$$\left. \frac{d\rho_{21}}{dt} \right|_{\text{relax}} = -\frac{\rho_{21}}{T_2} \quad (1.16)$$

Le temps T_1 est la durée de vie du niveau excité : il décrit comment la population du niveau excité relaxe vers le niveau fondamental. Cette relaxation peut se faire par émission spontanée ou par désexcitation non-radiative (émission de phonons dans les matériaux semi-conducteurs, excitation de modes vibrationnels couplés dans le cas d'une molécule en phase liquide...).

Le temps T_2 est le temps de déphasage du système : il décrit l'amortissement des cohérences. Il est donc égal à la durée de vie de la polarisation introduite dans le milieu par l'impulsion excitatrice. Dans le cas où l'amortissement des cohérences est dû à la relaxation de la population du niveau excité vers le niveau fondamental, les temps T_1 et T_2 obéissent à la relation : $T_2 = 2T_1$. Cependant, il existe d'autres origines possibles pour la perte de cohérence du système, si bien que dans le cas général on a seulement l'inégalité : $T_2 \leq 2T_1$. Ces deux constantes peuvent être mesurées expérimentalement avant d'être introduites dans le calcul. Pour déterminer le temps T_1 , il suffit de suivre l'évolution de la population dans l'état $|1\rangle$ après excitation par l'impulsion laser. Dans le cas d'un élargissement homogène, le temps T_2 est lié à la largeur $\Delta\omega$ de la raie d'absorption par la relation :

$$T_2 = \frac{2}{\Delta\omega} \quad (1.17)$$

Dans le cas d'un système à N niveaux, nous devons faire intervenir la durée de vie de chaque niveau excité. Nous supposons que la population de chaque niveau $|i\rangle$ ne peut relaxer que vers le niveau immédiatement inférieur $|i-1\rangle$, avec le temps $T_{1,i-1}$; ainsi l'évolution de la population ρ_{ii} sera la somme de deux contributions :

$$\left. \frac{d\rho_{ii}}{dt} \right|_{\text{relax}} = -\frac{\rho_{ii}}{T_{1,i-1}} + \frac{\rho_{i+1,i+1}}{T_{1,i+1}} \quad (1.18)$$

A priori, toutes les cohérences $\rho_{ij, i \neq j}$ peuvent exister dans les systèmes. Elles relaxent avec la constante de temps $T_{2,ij}$:

$$\left. \frac{d\rho_{ij}}{dt} \right|_{\text{relax}} = -\frac{\rho_{ij}}{T_{2,ij}} \quad (1.19)$$

Les temps de déphasages de la forme $T_{2,i \ i-1}$ peuvent encore être mesurés expérimentalement, puisqu'ils correspondent à l'inverse d'une largeur de raie :

$$T_{2,i \ i-1} = \frac{2}{\Delta\omega_{i \ i-1}} \quad (1.20)$$

1.1.2 Approximation du champ tournant

Pour réaliser l'approximation du champ tournant, nous allons procéder en deux étapes. Tout d'abord nous allons réécrire l'équation de Bloch dans le référentiel tournant, puis nous sélectionnerons les termes sources variant lentement au cours du temps.

1.1.2.1 Passage dans le référentiel tournant / Représentation d'interaction

Soit H_0 le hamiltonien décrivant l'évolution libre de l'oscillateur harmonique dont les deux premiers niveaux ont la même énergie que ceux de notre système. Le hamiltonien complet du système s'écrit : $H = H_0 + \delta H_0 + W$ où δH_0 représente le déplacement des niveaux d'énergie dû à l'anharmonicité et W le couplage avec le champ électrique. H_0 et δH_0 sont deux matrices diagonales de termes diagonaux : $H_{0 \ k k} = (k + \frac{1}{2})\hbar\omega_{10}$ et $\delta H_{0 \ k k} = \frac{1}{2}\alpha k(k-1)\hbar\omega_{10}$. H_0 est indépendant du temps. Nous voulons adopter le *point de vue d'interaction* par rapport à H_0 [20], ce qui revient (ici) à passer dans le référentiel tournant. Pour cela, nous appliquons aux vecteurs $|\Psi(t)\rangle$ et aux opérateurs A la transformation unitaire associée à l'opérateur U :

$$U = \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right)^n \quad (1.21)$$

Si $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ et $\tilde{A}$ représentent les vecteurs et opérateurs dans le référentiel tournant, nous avons par définition :

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = U^\dagger |\Psi(t)\rangle \quad (1.22)$$

$$\tilde{A} = U^\dagger A U \quad \text{avec} \quad U^\dagger = \exp\left(+\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (1.23)$$

On montre aisément que :

$$i\hbar \frac{dU}{dt} = H_0 U \quad \text{et} \quad -i\hbar \frac{dU^\dagger}{dt} = U^\dagger H_0 \quad (1.24)$$

L'opérateur densité dans le référentiel tournant s'écrit :

$$\tilde{\rho} = U^\dagger \rho U \quad (1.25)$$

En remarquant que l'opérateur U appliqué à l'état $|n\rangle$ vérifie :

$$U|n\rangle = \exp\left(-\frac{iH_0t}{\hbar}\right)|n\rangle = e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega_{10}t}|n\rangle \quad (1.26)$$

on montre facilement que les éléments de matrice de $\tilde{\rho}$ s'écrivent :

$$\tilde{\rho}_{nm} = e^{i(n-m)\omega_{10}t}\rho_{nm} \quad (1.27)$$

Ainsi, les termes diagonaux de $\tilde{\rho}$ sont encore les populations des différents niveaux d'énergie, tandis que les termes non diagonaux sont les cohérences dont on a supprimé le terme oscillant.

Cherchons maintenant à écrire l'équation de Bloch dans ce référentiel tournant. En dérivant l'équation 1.25 et en utilisant les relations 1.24, on montre que l'évolution du nouvel opérateur densité obéit à l'équation :

$$i\hbar\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = U^+[W, \rho]U + U^+[\delta H_0, \rho]U \quad (1.28)$$

En utilisant la relation $U^+U = 1$ on montre aisément que :

$$U^+[W, \rho]U = [\widetilde{W}, \tilde{\rho}] \quad \text{et} \quad U^+[\delta H_0, \rho]U = [\widetilde{\delta H_0}, \tilde{\rho}] \quad (1.29)$$

où $\widetilde{W}$ et $\widetilde{\delta H_0}$ représentent les opérateurs W et δH_0 dans le référentiel tournant.

L'évolution de l'opérateur $\tilde{\rho}$ est donc régie par l'équation :

$$i\hbar\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [\widetilde{W}, \tilde{\rho}] + [\widetilde{\delta H_0}, \tilde{\rho}] \quad (1.30)$$

Il reste à exprimer les opérateurs $\widetilde{W} = -\mu(\tilde{a} + \tilde{a}^+)E(t)$ et $\widetilde{\delta H_0}$. Pour cela, on peut calculer leur action sur un état $|n\rangle$:

$$\tilde{a}|n\rangle = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) a \exp\left(-\frac{iH_0t}{\hbar}\right)|n\rangle \quad (1.31)$$

$$= e^{-i(n+1/2)\omega_{10}t} \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) a |n\rangle \quad (1.32)$$

$$= e^{-i(n+1/2)\omega_{10}t} \sqrt{n} \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) |n-1\rangle \quad (1.33)$$

$$= e^{-i(n+1/2)\omega_{10}t} e^{-i(n-1/2)\omega_{10}t} \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (1.34)$$

$$= e^{-i\omega_{10}t} a |n\rangle \quad (1.35)$$

On a donc :

$$\tilde{a} = e^{-i\omega_{10}t} a \quad (1.36)$$

De même, on montre que :

$$\tilde{a}^+ = e^{i\omega_{10}t} a^+ \quad (1.37)$$

c'est-à-dire :

$$\widetilde{W}(t) = -\mu(e^{-i\omega_{10}t}a + e^{i\omega_{10}t}a^+) E(t) \quad (1.38)$$

Comme la matrice δH_0 est diagonale, on a : $\widetilde{\delta H_0} = \delta H_0$.

L'évolution de l'opérateur densité dans le référentiel tournant est donc finalement régie par l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [-\mu(e^{-i\omega_{10}t}a + e^{i\omega_{10}t}a^+) E(t), \tilde{\rho}] + [\delta H_0, \tilde{\rho}] \quad (1.39)$$

1.1.2.2 Approximation de l'onde tournante

Le champ électrique réel $E(t)$ de l'impulsion excitatrice s'écrit :

$$E(t) = \frac{1}{2} (\mathcal{A}(t)e^{-i\omega_p t} + \mathcal{A}^*(t)e^{i\omega_p t}) \quad (1.40)$$

où $\mathcal{A}(t)$ est l'enveloppe complexe du champ. Ainsi, $\widetilde{W}(t)$ devient :

$$\widetilde{W}(t) = -\frac{\mu}{2} (e^{-i\omega_{10}t}a + e^{i\omega_{10}t}a^+) (\mathcal{A}(t)e^{-i\omega_p t} + \mathcal{A}^*(t)e^{i\omega_p t}) \quad (1.41)$$

que l'on peut facilement réécrire :

$$\widetilde{W}(t) = -\frac{\mu}{2} (a\mathcal{A}^*(t)e^{-i(\omega_{10}-\omega_p)t} + a^+\mathcal{A}(t)e^{i(\omega_{10}-\omega_p)t} + a^+\mathcal{A}^*(t)e^{i(\omega_{10}+\omega_p)t} + a\mathcal{A}(t)e^{-i(\omega_{10}+\omega_p)t}) \quad (1.42)$$

L'approximation de l'onde tournante (ou approximation séculaire) consiste à ne conserver que les deux premiers termes de l'équation précédente, c'est-à-dire ceux qui évoluent lentement avec le temps. Cette approximation est valide si la largeur spectrale de l'impulsion est petite devant $2\omega_{10}$, et si l'on reste dans un régime d'excitation modéré¹, ce qui sera toujours vérifié dans nos expériences. Le terme source de l'équation de Bloch évolue alors lentement avec le temps. On peut donc résoudre cette équation en choisissant un pas d'intégration beaucoup plus grand que si on intégrait directement les équations présentées dans la section 1.1.1. On gagne ainsi dans notre cas un facteur 10 (environ) dans le temps de calcul.

En conclusion, l'évolution de la matrice densité dans le référentiel tournant et dans l'approximation de l'onde tournante obéit à l'équation :

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \left[-\frac{\mu}{2} (a\mathcal{A}^*(t)e^{-i(\omega_{10}-\omega_p)t} + a^+\mathcal{A}(t)e^{-i(\omega_{10}-\omega_p)t}), \tilde{\rho} \right] + [\widetilde{\delta H_0}, \tilde{\rho}] \quad (1.43)$$

1.1.2.3 Comparaison des résultats avec et sans l'approximation du champ tournant

Dans ce paragraphe, nous présentons un calcul réalisé avec et sans l'approximation du champ tournant. La figure 1.1 représente l'évolution des populations dans un système à deux niveaux au cours de l'excitation par une impulsion résonnante avec le système, et de surface égale à π .

Les courbes qui comportent des oscillations correspondent au calcul réalisé sans l'approximation du champ tournant. Ces courbes sont le résultat de deux contributions : la première évolue lentement par rapport à la fréquence du champ exciteur et est responsable de l'état

1. plus précisément, il faut que ρ varie peu pendant une période d'oscillation du champ électrique

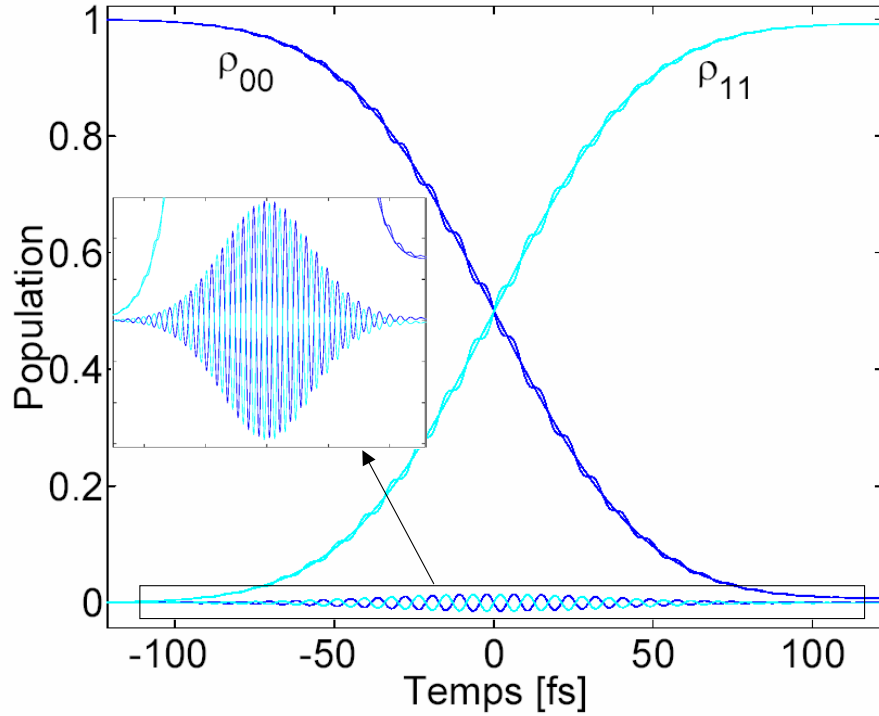


FIG. 1.1 : Population dans l'état fondamental et dans l'état excité au cours de l'excitation du système par une impulsion limitée par transformée de Fourier, de durée 100 fs et de surface égale à π . L'impulsion est résonnante avec le système à deux niveaux. Les courbes présentant de légères oscillations sont le résultat du calcul sans l'approximation du champ tournant. Les courbes lisses sont obtenues en faisant cette approximation. Nous avons aussi tracé la différence entre ces deux calculs : cette différence est agrandie dans l'encart de la figure. (Autres paramètres du calcul : $T_1 = 200$ ps ; $T_2 = 160$ ps ; fréquence de résonance de la transition : 1950 cm^{-1} .)

final du système. La seconde oscille à deux fois la fréquence du champ (qui, dans ce cas, est identique à la fréquence du système à deux niveaux) : ces oscillations ont une intégrale nulle et par conséquent, ne jouent aucun rôle sur l'état final du système. Elles correspondent aux deux termes sources de l'équation de Bloch qui évoluent à la fréquence $\pm(\omega_{10} + \omega_p)$ (voir équation 1.42), et que l'on néglige dans l'approximation du champ tournant. Ces deux termes traduisent une excitation non-résonnante (donc non-efficace) du système.

En effet, lorsqu'on effectue l'approximation du champ tournant les oscillations disparaissent : on obtient des courbes «lisses» très proches des précédentes. La différence entre les deux types de calculs est agrandie dans l'encart de la figure : il s'agit bien d'oscillations à deux fois la fréquence centrale du champ électrique, et dont l'intégrale est nulle sur l'ensemble de l'excitation.

1.2 Ascension cohérente dans un système à deux niveaux

Dans cette section, nous décrivons l'interaction entre un système à deux niveaux et une impulsion lumineuse, dans le régime cohérent. Dans une **première partie**, nous calculons l'évolution de l'état du système au cours de l'excitation par une impulsion limitée par transformée de Fourier. Nous étudions notamment l'influence de l'énergie de l'impulsion, et des temps de relaxation (T_1 et T_2) du système. Nous décrivons ensuite quelques expériences de la littérature, en montrant que ce type d'excitation a été utilisé dans de nombreux systèmes, très différents les uns des autres. Dans une **seconde partie**, nous étudions l'excitation par une impulsion à dérive de fréquence. Nous présentons tout d'abord la théorie du passage adiabatique. Nous calculons ensuite l'influence de la dérive de fréquence, et celle de l'énergie de l'impulsion. Cela nous permet de comparer les deux types d'excitation, notamment en terme d'efficacité et de robustesse. Enfin, là encore, nous décrivons quelques expériences de la littérature.

Remarque : Sauf mention contraire, toutes les simulations réalisées dans les systèmes à deux niveaux utilisent les paramètres suivants :

- La fréquence de résonance du système à deux niveaux est de 1950 cm^{-1} (il s'agit de la fréquence de résonance de la première transition de la vibration du CO lié à l'hémoglobine).
- L'impulsion de pompe est résonnante avec le système (elle est donc centrée à 1950 cm^{-1}) et présente une largeur à mi-hauteur de 150 cm^{-1} . La dérive de fréquence est précisée dans chaque simulation. Si l'impulsion est limitée par transformée de Fourier, sa durée est environ de 100 fs.
- Les temps de relaxation et de déphasage du système sont (respectivement) : $T_1 = 200\text{ps}$ et $T_2 = 160\text{ps}$. Ils sont choisis longs devant la durée de l'impulsion, de façon à se placer dans le régime cohérent (voir section 1.2.1.3 page 20)

Tous les calculs sont réalisés dans l'approximation de l'onde tournante.

1.2.1 Excitation du système par une impulsion limitée par transformée de Fourier : Oscillations de Rabi

1.2.1.1 Evolution de la population dans l'état excité au cours du temps

Point de vue du système à deux niveaux : Réécrivons les équations de Bloch dans le cas simple d'un système à deux niveaux excité par une impulsion résonnante limitée par transformée de Fourier. On peut choisir une enveloppe réelle pour le champ électrique :

$$\mathcal{A}(t) = \frac{\text{surface}}{2\sqrt{\pi}\mu t_0} e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)^2} \quad (1.44)$$

Les équations de Bloch dans le référentiel tournant et dans l'approximation de l'onde tournante s'écrivent alors :

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}_{00}}{dt} = -\frac{\mu}{2}\mathcal{A}(t)(\tilde{\rho}_{10} - \tilde{\rho}_{01}) \quad (1.45)$$

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} = -\frac{\mu}{2}\mathcal{A}(t)(\tilde{\rho}_{01} - \tilde{\rho}_{10}) \quad (1.46)$$

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}_{10}}{dt} = -\frac{\mu}{2}\mathcal{A}(t)(\tilde{\rho}_{00} - \tilde{\rho}_{11}) \quad (1.47)$$

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}_{01}}{dt} = -\frac{\mu}{2}\mathcal{A}(t)(\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{00}) \quad (1.48)$$

On en déduit facilement que la partie réelle des cohérences est nulle (dans le référentiel tournant). On peut alors réécrire les équations précédentes en faisant intervenir uniquement la partie imaginaire :

$$\frac{d\text{Im}(\tilde{\rho}_{10})}{dt} = \frac{\mu}{\hbar}\mathcal{A}(t) \left(\frac{1}{2} - \tilde{\rho}_{11} \right) \quad (1.49)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} = \frac{\mu}{\hbar}\mathcal{A}(t)\text{Im}(\tilde{\rho}_{10}) = -\frac{d\tilde{\rho}_{00}}{dt} \quad (1.50)$$

L'excitation par une impulsion limitée par transformée de Fourier se déroule donc de la façon suivante : le champ électrique crée d'abord une cohérence dans le système, qui est en quadrature avec le champ. Ensuite, cette cohérence (sous l'action du même champ électrique) fait naître une population dans l'état excité. Populations et cohérences se nourrissent alors mutuellement. Le module de la cohérence croît jusqu'à ce que les populations dans les niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ soient identiques, puis elle se met à décroître. Par contre, tant que le terme $\text{Im}(\tilde{\rho}_{01})$ garde le même signe, la population dans le niveau $|1\rangle$ continue d'augmenter au delà de l'inversion de population. On peut même atteindre une inversion de population totale, comme le montre la figure 1.2, qui est le résultat de l'intégration de ces équations dans le cas d'une impulsion de surface π .

On a donc un échange d'énergie très efficace entre l'impulsion lumineuse et le système. Physiquement, cela est dû au fait que la phase entre le champ exciteur et la cohérence reste constante tout au long de l'excitation ; l'échange d'énergie se fait donc toujours dans le même sens, c'est-à-dire (ici) du champ vers le système.

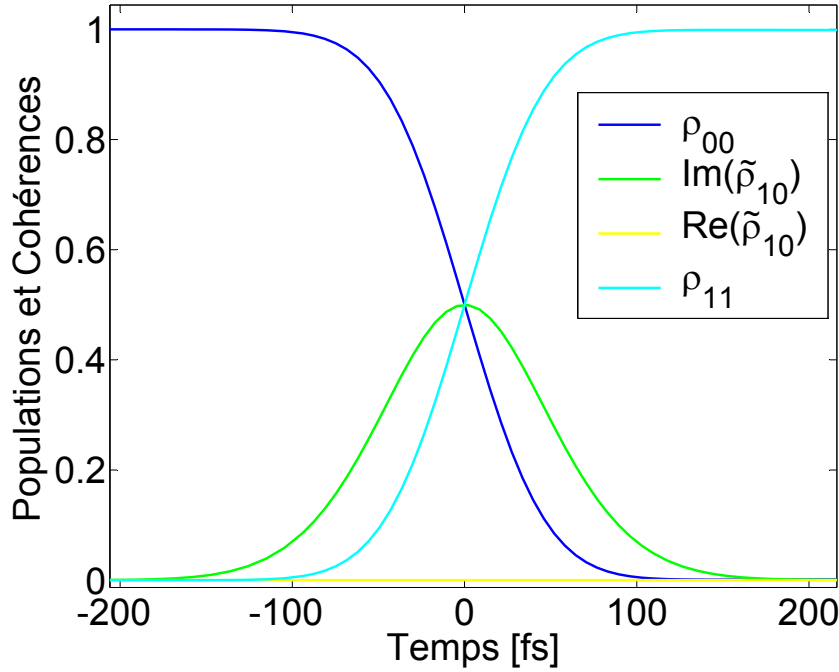


FIG. 1.2 : Evolution des populations et des cohérences du système à deux niveaux au cours de l'excitation par une impulsion limitée par transformée de Fourier et de surface π .

Point de vue du champ électrique : Supposons que le matériau soit constitué de $\mathcal{N}$ systèmes identiques et indépendants par unité de volume. Le champ électrique exciteur crée alors une polarisation dans le milieu qui s'écrit : $\mathcal{P}(t) = \mathcal{N} \langle D(t) \rangle$ où $\langle D(t) \rangle$ représente la valeur moyenne de l'opérateur dipôle [21]. En utilisant l'opérateur densité, cette polarisation s'écrit encore :

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{N} \text{Tr}(D(t)\rho) = \mathcal{N}\mu(\rho_{10} + \rho_{01}) \quad (1.51)$$

Il est facile de faire intervenir les cohérences exprimées dans le référentiel tournant :

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{N}\mu(\tilde{\rho}_{10}e^{-i\omega_{10}t} + c.c.) \text{ où c.c. désigne le complexe conjugué} \quad (1.52)$$

$\tilde{\rho}_{10}$ étant un nombre imaginaire pur de partie imaginaire positive, la polarisation est en quadrature avec le champ exciteur. D'après les équations de Maxwell, ceci donne lieu au rayonnement d'un champ en quadrature avec la polarisation [22]:

$$\mathcal{E}_r(\omega) = i \frac{\omega L}{2\epsilon_0 n(\omega) c} P(\omega) \quad (1.53)$$

Le champ rayonné $\mathcal{E}_r$ est donc en opposition de phase avec le champ incident : ils sont en interférences destructives. Par conséquent, l'intensité transmise par le matériau est plus faible que l'intensité incidente. L'énergie manquante a été absorbée par les différents systèmes, dont une partie de la population se retrouve sur le niveau excité après le passage de l'impulsion.

1.2.1.2 Population dans l'état excité en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice

Que se passe-t-il si l'on augmente l'énergie de l'impulsion excitatrice? Pour répondre à cette question, calculons l'évolution de l'état du système au cours de l'excitation par une impulsion de surface 3π (cf. figure 1.3).

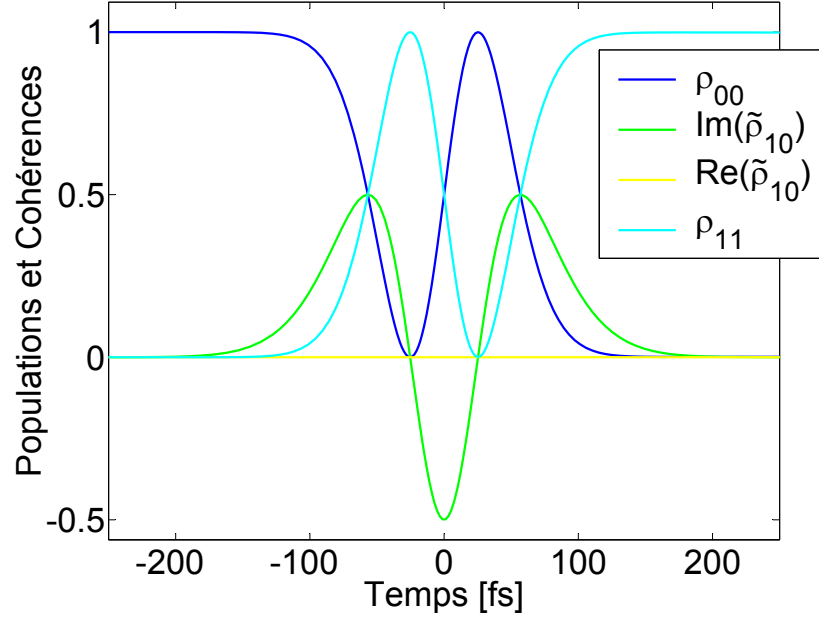


FIG. 1.3 : Evolution des populations et des cohérences du système à deux niveaux au cours de l'excitation par une impulsion limitée par transformée de Fourier et de surface 3π .

Pendant la première partie de l'impulsion, la population dans le niveau $|1\rangle$ augmente jusqu'à l'inversion de population totale (comme dans le cas d'une impulsion π). Les cohérences suivent la même évolution que dans le cas précédent. Lorsque la population est complètement dans l'état excité, les cohérences sont nulles, si bien que l'on retrouve en quelque sorte le système dans un «nouvel état initial», symétrique du premier (où toute la population était dans l'état $|0\rangle$ et les cohérences étaient nulles). Le champ électrique, lui, n'est pas nul ; une cohérence réapparaît donc dans le milieu. Cette cohérence est de signe opposé à la précédente. Le transfert d'énergie se fait donc dans l'autre sens : la population retourne dans l'état fondamental, et le champ électrique est amplifié par émission stimulée (le champ émis $\mathcal{E}_r$ est en phase avec le champ incident pendant cette période de l'excitation). Ensuite, lorsque toute la population est dans l'état fondamental, on retrouve la situation initiale : la dernière partie du champ électrique est donc absorbée pour créer une population excitée.

On remarque donc que les populations dans l'état fondamental et dans l'état excité oscillent en fonction du temps. Pour un champ électrique continu (et non pas impulsionnel comme c'est

la cas ici) ces oscillations auraient une période constante : ce sont les «oscillations de Rabi».

Etudions maintenant l'évolution des populations dans l'état final en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice. On a montré que des impulsions de surfaces π et 3π conduisent à une inversion de population totale. On se doute aussi (d'après la figure 1.3) qu'une impulsion de surface 2π laissera le système entièrement dans l'état fondamental. Ainsi, il apparaît que les populations dans l'état fondamental et dans l'état excité oscillent en fonction de la surface de l'impulsion excitatrice. C'est en effet ce que montre la figure 1.4, où on a tracé l'évolution des populations ρ_{00} et ρ_{11} en fonction de l'énergie de l'impulsion. Ces oscillations auraient une période constante si l'on avait choisi pour abscisse la surface de l'impulsion et non son énergie.

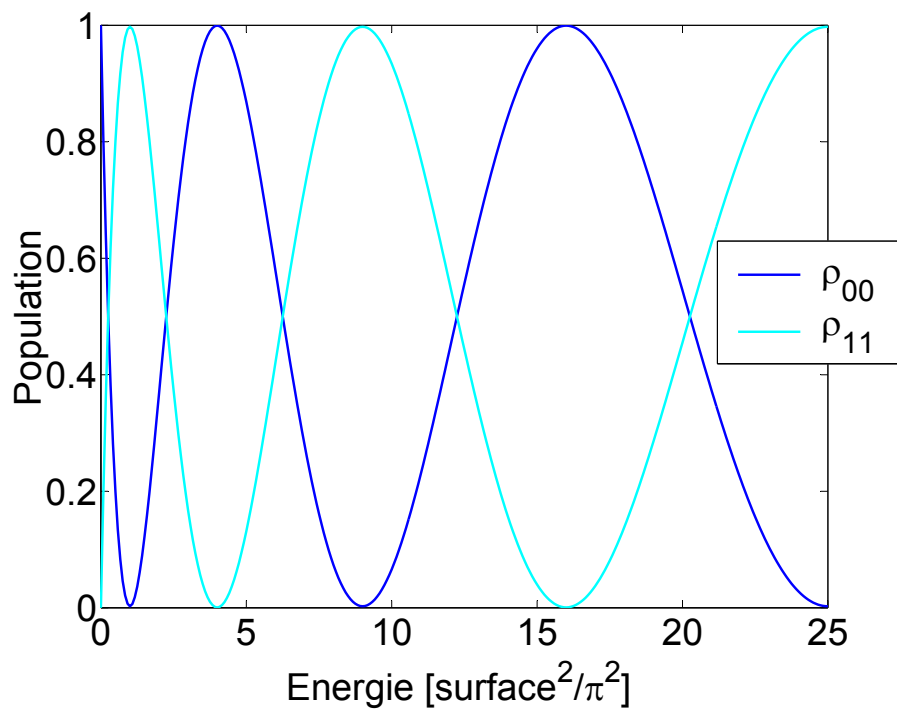


FIG. 1.4 : Excitation du système à deux niveaux par une impulsion limitée par transformée de Fourier : évolution des populations dans l'état fondamental et dans l'état excité en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice.

1.2.1.3 Influence du temps de déphasage et du temps de vie du niveau excité

Nous voulons maintenant étudier l'influence des termes de relaxation de la matrice densité. L'effet du temps de vie du niveau excité T_1 est assez facile à comprendre. Par exemple, il est assez naturel d'exciter le système avec une impulsion de durée plus courte que ce temps de relaxation si l'on veut placer le plus de population possible sur le niveau excité. Ainsi, la population n'aura pas le temps de relaxer pendant la durée de l'excitation. Qu'en est-il du temps de déphasage?

Le temps T_2 est le temps de relaxation des cohérences. Nous avons vu dans la section 1.2.1.1

que les évolutions des populations et des cohérences sont couplées, les cohérences étant le terme source dans l'équation d'évolution des populations et réciproquement. Il est donc naturel là encore d'utiliser une impulsion courte devant le temps de déphasage si l'on veut placer le plus de population possible sur le niveau excité. Dans ce cas, les cohérences n'ont pas le temps de relaxer pendant l'excitation, et le transfert d'énergie du champ vers le système à deux niveaux est maximal. Ce régime d'excitation est appelé le régime cohérent. La figure 1.5 illustre cette influence du temps de déphasage : nous avons calculé la population dans l'état excité ainsi que la partie imaginaire des cohérences au cours de l'excitation par une impulsion de surface 6π et de durée 100 fs (environ) pour différents temps de déphasage du système. Dans le régime cohérent (courbes pour lesquelles $T_2 = 1$ ps ou 10 ps), populations et cohérences oscillent au cours du temps pendant l'excitation : on observe les trois périodes d'oscillation attendues dans le cas d'une impulsion excitatrice de surface égale à 6π . Ces oscillations sont amorties lorsque le temps de déphasage est inférieur à 100 fs, c'est-à-dire à la durée de l'impulsion.

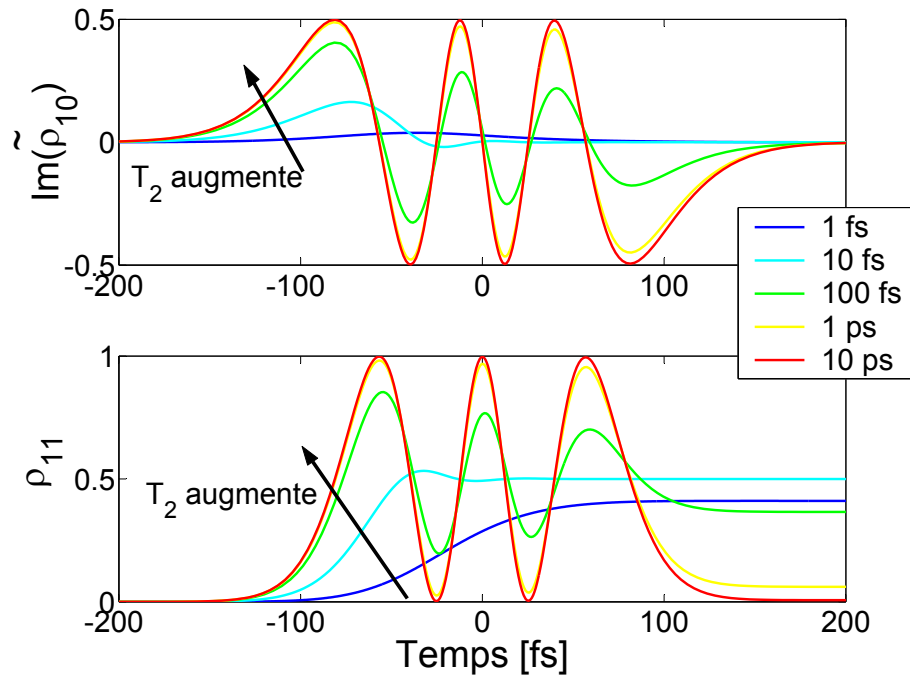


FIG. 1.5 : Calcul de la cohérence $Im(\rho_{10})$ et de la population ρ_{11} au cours de l'excitation du système par une impulsion limitée par transformée de Fourier, et de surface 6π . A chaque courbe correspond un temps de déphasage (T_2) différent, qui varie entre 1 fs et 10 ps. Par contre, on a toujours $T_1 = 200$ ps.

Dans le régime cohérent, nous avons vu que la population dans l'état excité oscille en fonction de la surface de l'impulsion excitatrice (voir figure 1.4). En fait, ces oscillations sont une signature du régime cohérent et n'apparaissent que si on réalise une inversion de population. C'est ce que montre la figure 1.6, où nous avons représenté l'évolution de la population dans l'état $|1\rangle$ en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice, pour différentes valeurs du temps T_2 .

Il apparaît clairement que l'amplitude des oscillations diminue lorsque T_2 diminue (et on peut remarquer aussi que leur période augmente). Dans la limite où le temps de déphasage est très court devant la durée de l'impulsion (c'est à dire dans le régime «non-cohérent»), on retrouve la saturation de l'absorption «classique», prédite par le modèle d'Einstein. La figure 1.6 montre alors que l'intensité de saturation augmente lorsque le temps de déphasage diminue : ceci est simplement un effet de largeur de raie. En effet, lorsque le temps de déphasage est inférieur à la durée de l'impulsion, la raie d'absorption du système à deux niveaux est plus large que le spectre du laser excitateur. Lorsque le temps de déphasage diminue, le recouvrement entre la raie d'absorption et le spectre de l'impulsion excitatrice devient plus faible, et l'excitation est moins efficace.

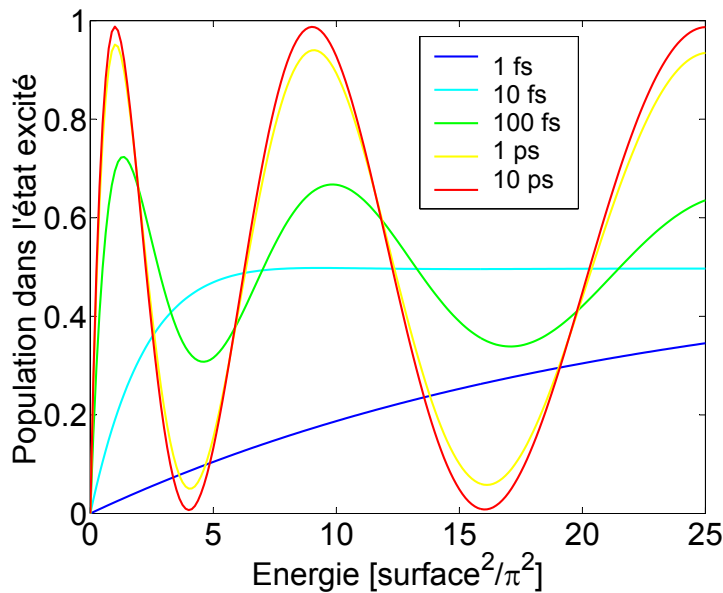


FIG. 1.6 : Evolution de la population dans l'état $|1\rangle$ en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice (qui est limitée par transformée de Fourier). A chaque courbe correspond un temps de déphasage différent, compris entre 1 fs et 100 ps. (Par contre, le temps T_1 est toujours égal à 200 ps.)

Ainsi, une étude expérimentale de la population dans l'état excité en fonction de l'énergie de l'impulsion peut permettre de savoir si l'on travaille en régime cohérent ou incohérent ; toutefois, cette remarque n'est vraie que si tous les systèmes dont on mesure la population sont excités de la même façon. En effet, dans le cas où l'excitation est inhomogène, on doit sommer des courbes qui n'ont pas la même période d'oscillation : on obtient alors une courbe dont les oscillations sont amorties, voire supprimées. On obtiendrait la même signature en régime incohérent.

1.2.1.4 Illustration expérimentale

Nous présentons ici un ensemble non-exhaustif d'expériences illustrant le phénomène des oscillations de Rabi. Le formalisme fut introduit par Rabi en 1937 pour décrire l'interaction entre

un moment magnétique et un champ magnétique tournant [23]. La réalisation expérimentale (toujours par Rabi) date de 1939 [24]. Le dispositif sert à mesurer la valeur d'un moment magnétique de façon très précise [25]. Le principe utilisé est le suivant : un jet moléculaire de spin bien déterminé passe dans un champ magnétique tournant, dont on fait varier la fréquence de rotation. Lorsque le champ arrive en résonance avec la fréquence de Larmor du moment magnétique des atomes, ce dernier se met à tourner : on détecte alors le changement de spin avec un appareil de Stern et Gerlach. On mesure ensuite la fréquence du champ magnétique tournant, qui est proportionnelle au moment magnétique des atomes. Cette découverte a valu le prix Nobel à Rabi en 1944. Elle est à l'origine de la RMN, qui est devenu un outil très largement utilisé en chimie, biologie et médecine.

Le formalisme des oscillations de Rabi est ensuite utilisé (comme dans ce manuscrit) pour décrire l'interaction d'un champ électrique avec un moment dipolaire électrique. Les premières expériences sont réalisées dans des atomes en phase gazeuse. En effet, les interactions entre les différents systèmes microscopiques y sont beaucoup plus faibles qu'en phase liquide ou solide (la densité étant elle-même plus faible) ; par conséquent les temps de déphasage sont plus longs, et les expériences plus faciles à réaliser. On peut ainsi citer l'exemple du MASER à ammoniac, qui tire parti de l'émission stimulée entre les deux niveaux $|a\rangle$ (antisymétrique) et $|s\rangle$ (symétrique) de la molécule d'ammoniac [25]. Ces deux niveaux ont des énergies assez proches, et l'émission stimulée correspondante se trouve dans le domaine des microondes (la fréquence est de 24 GHz).

Dans les milieux liquides ou solides, les temps de déphasage sont considérablement plus courts : pour accéder au régime cohérent il faut exciter les systèmes avec des impulsions ultracourtes. Beaucoup d'expériences sont réalisées dans des matériaux semi-conducteurs. Les premières d'entre elles utilisent les transitions excitoniques dans des puits quantiques. Les temps de déphasages varient entre 100 fs et 500 fs environ selon la nature des puits quantiques, la température d'utilisation... (dans ces expériences, les puits quantiques sont toujours refroidis à des températures de quelques kelvin). Des oscillations de Rabi sont observées pour la première fois en 1994, de manière indirecte, en mesurant le profil temporel d'une impulsion intense après propagation à travers les puits quantiques [26]. Pour une observation plus directe, il faut attendre 1999 [27]. Aujourd'hui, beaucoup d'expériences sont réalisées dans des boîtes quantiques uniques [28, 29, 30]. Ces systèmes ont notamment l'avantage de présenter des temps de déphasage plus longs que les puits quantiques. Par exemple, Abstreiter *et al.* utilisent une demi-oscillation de Rabi pour fabriquer une source d'électrons uniques déclenchée par un laser femtoseconde [31]. Dans cette expérience, chaque impulsion laser incidente sur la boîte quantique crée une paire électron-trou avec une probabilité voisine de 1, dans le cas d'une demi-oscillation de Rabi. L'électron ainsi excité sort de la boîte par effet tunnel et crée un courant électrique mesuré dans l'expérience. Les auteurs réalisent aussi une mesure de ce courant électrique en fonction de l'amplitude d'excitation (proportionnelle à la surface de l'impulsion excitatrice) et observent les oscillations attendues (voir figure 1.7).

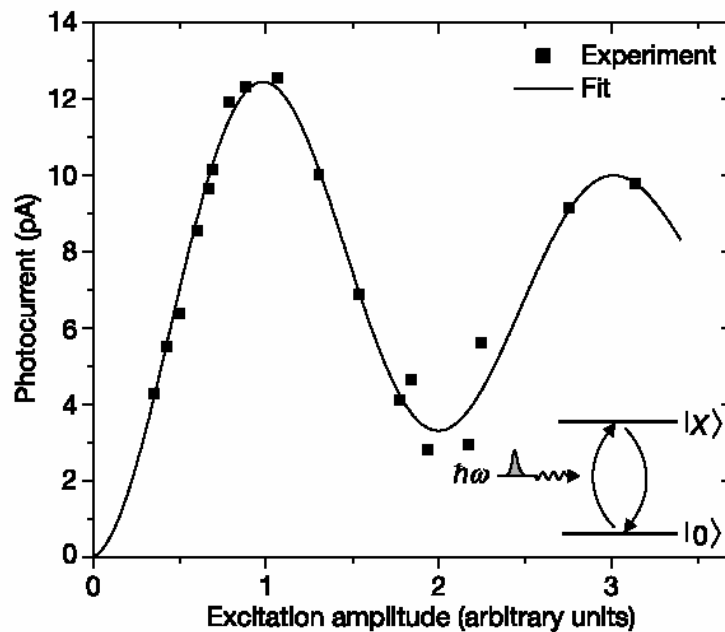


FIG. 1.7 : Résultats d'une expérience réalisée par Abstreiter *et al.* dans une boîte quantique unique. Les auteurs mesurent le courant électrique induit en fonction de l'amplitude de l'excitation (voir le corps du texte pour plus de détails), et observent des oscillations de Rabi. L'amplitude $A_{\text{exc}}=1$ correspond à une demi-oscillation de Rabi : la probabilité d'excitation mesurée expérimentalement est alors de 96%. Pour ce type d'excitation, la boîte quantique se comporte donc comme une source d'électrons uniques synchronisée par un laser. La courbe en trait continu est un ajustement supposant un amortissement exponentiel des oscillations de Rabi. Cette figure est tirée de la référence [31].

Dans l'infrarouge, quelques expériences sont réalisées dans les transitions intersousbandes des puits quantiques. Malgré des temps de déphasage très courts (de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes à température ambiante), Elsaesser *et al.* démontrent l'excitation cohérente d'une transition intersousbande par une impulsion de surface $\pi/6$ [32].

1.2.2 Excitation du système par une impulsion à dérive de fréquence : passage adiabatique rapide

Intéressons-nous maintenant à l'excitation d'un système à deux niveaux par une impulsion à dérive de fréquence. Une telle impulsion peut aussi conduire à une inversion de population complète dans le système : on parle alors de passage adiabatique rapide.

Nous présenterons tout d'abord la théorie de ce passage adiabatique rapide, en utilisant soit un modèle d'optique classique, soit le modèle de l'atome habillé. Nous calculerons ensuite l'évolution de l'état du système au cours de l'excitation par une impulsion à dérive de fréquence. Nous montrerons l'influence de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion sur l'état final du système. Cela nous permettra de comparer oscillations de Rabi et passage adiabatique. Enfin, dans une dernière partie nous mentionnerons quelques expériences de passage adiabatique tirées de la littérature.

1.2.2.1 Etude théorique

a. Modèle d'optique classique

Excitation du système par un champ monochromatique dont la fréquence varie lentement au cours du temps : Considérons tout d'abord l'interaction entre un système à deux niveaux et un champ électrique monochromatique, oscillant à la fréquence ω_p . Nous voulons calculer la valeur des énergies propres du système couplé au champ électrique. Pour cela, nous allons réutiliser la représentation d'interaction introduite dans la section 1.1.2.1. Cependant, nous allons cette fois nous placer dans le référentiel tournant à la fréquence du champ, et non dans celui tournant à la fréquence du système à deux niveaux. Le raisonnement effectué ici est le même que pour le calcul de la position des niveaux d'énergie dans le cadre de l'effet Stark optique [33, 34].

On choisit l'état fondamental du système à deux niveaux comme origine des énergies. Le hamiltonien dans la base des états $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ s'écrit alors :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \hbar\omega_{10} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

Passons maintenant dans le référentiel tournant à la fréquence ω_p . Le changement de référentiel se fait à l'aide de l'opérateur unitaire U_p défini par :

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_p t} \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

Dans ce référentiel tournant, les vecteurs d'état $|\tilde{\psi}\rangle = U_p^+ |\psi\rangle$ vérifient l'équation de Schrödinger associée au hamiltonien $\tilde{H}$, défini par :

$$\tilde{H} = U_p^+ H U_p + i\hbar \frac{dU_p^+}{dt} U_p = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) e^{-i\omega_p t} \\ -\mu E(t) e^{i\omega_p t} & \hbar(\omega_{10} - \omega_p) \end{pmatrix} \quad (1.56)$$

Le champ monochromatique oscillant à la fréquence ω_p s'écrit :

$$E(t) = E_p \cos(\omega_p t) = \frac{E_p}{2} (e^{i\omega_p t} + e^{-i\omega_p t}) \quad (1.57)$$

Faisons là encore l'approximation de l'onde tournante, en négligeant les termes oscillant à $2\omega_p$ (cette hypothèse suppose que le désaccord à résonance est faible devant $2\omega_p$). Le hamiltonien $\tilde{H}$ s'écrit alors :

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\mu E_p}{2} \\ -\frac{\mu E_p}{2} & \hbar(\omega_{10} - \omega_p) \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Omega}{2} \\ \frac{\Omega}{2} & \Delta\omega \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

en posant : $\Delta\omega = \omega_{10} - \omega_p$ et $\Omega = -\frac{\mu E_p}{\hbar}$. Ω est la fréquence de Rabi résonnante du système. Cet hamiltonien est indépendant du temps. On peut aisément le diagonaliser pour trouver les nouvelles énergies propres [35, 25] :

$$\hbar\omega_{\pm} = \frac{1}{2}(\Delta\omega \pm \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2}) \quad (1.59)$$

Les états propres s'écrivent :

$$|\tilde{\Psi}_-\rangle = \cos\frac{\Theta}{2} |0\rangle - \sin\frac{\Theta}{2} |1\rangle \quad (1.60)$$

$$|\tilde{\Psi}_+\rangle = \sin\frac{\Theta}{2} |0\rangle + \cos\frac{\Theta}{2} |1\rangle \quad (1.61)$$

avec

$$\cos\Theta = \frac{\Delta\omega}{\sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2}} \quad (1.62)$$

$$\sin\Theta = \frac{\Omega}{\sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2}} \quad (1.63)$$

On remarque que si on choisit $\Omega \geq 0$ (soit $E_p \leq 0$), alors $\Theta \in [0; \pi[$. Etudions les limites des niveaux d'énergie et des vecteurs d'état correspondants lorsque l'écart à résonance (en valeur absolue) est très grand devant la fréquence de Rabi du système. Si la fréquence du laser est plus faible que celle du système à deux niveaux ($\Delta\omega > 0$), alors $\Theta \rightarrow 0$ et on obtient :

$$|\tilde{\Psi}_+\rangle \rightarrow |1\rangle \quad ; \quad |\tilde{\Psi}_-\rangle \rightarrow |0\rangle \quad ; \quad \omega_+ \rightarrow \Delta\omega \quad \text{et} \quad \omega_- \rightarrow 0 \quad (1.64)$$

Si au contraire la fréquence du laser est plus grande que celle du système à deux niveaux ($\Delta\omega < 0$), alors $\Theta \rightarrow \pi$ et :

$$|\tilde{\Psi}_+\rangle \rightarrow |0\rangle \quad ; \quad |\tilde{\Psi}_-\rangle \rightarrow -|1\rangle \quad ; \quad \omega_+ \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \omega_- \rightarrow \Delta\omega \quad (1.65)$$

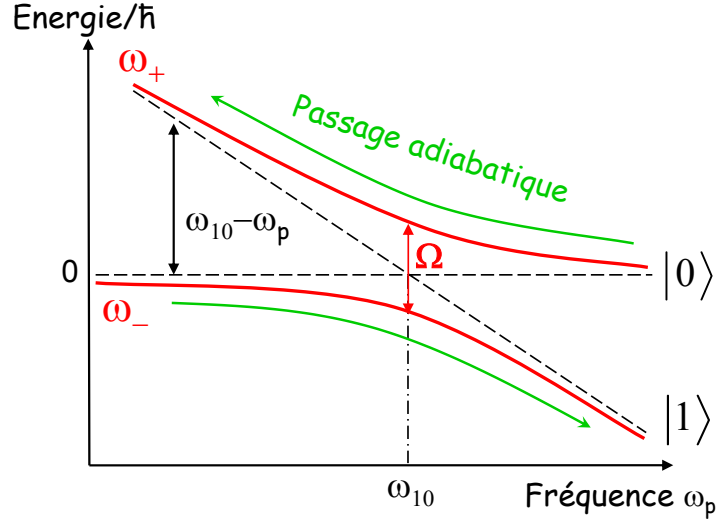


FIG. 1.8 : Energies propres d'un système à deux niveaux couplé à un champ électrique monochromatique, oscillant à la fréquence ω_p . Ω est la fréquence de Rabi du système. Les droites en traits pointillés représentent les énergies des niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ dans le référentiel tournant, sans tenir compte du couplage avec le champ électrique.

Autrement dit, lorsque l'écart à résonance est grand, les vecteurs d'état sont ceux du système à deux niveaux non perturbés. Traçons maintenant l'évolution des fréquences ω_+ et ω_- en fonction de la fréquence du laser ω_p (voir figure 1.8), et utilisons ce schéma pour décrire le passage adiabatique.

Description du passage adiabatique : Une expérience de passage adiabatique rapide consiste à exciter le système à deux niveaux avec une impulsion à dérive de fréquence, dont le spectre est large et centré sur la transition à effectuer. Choisissons par exemple une impulsion à dérive de fréquence négative (c'est-à-dire pour laquelle la fréquence diminue au cours du temps), et supposons que le système est initialement dans l'état fondamental. Au début de l'interaction, la fréquence du laser est supérieure à celle du système à deux niveaux : cette situation est décrite par les relations 1.65. Les deux états propres sont donc les états $|\tilde{\Psi}_+\rangle \approx |0\rangle$ et $|\tilde{\Psi}_-\rangle \approx -|1\rangle$. Si le champ électrique est branché suffisamment lentement, l'approximation adiabatique [33] s'applique et le système se trouve dans l'état $|\tilde{\Psi}_+\rangle \approx |0\rangle$, avec l'énergie $\hbar\omega_+ \approx 0$. Ensuite, la fréquence du laser diminue. Si elle varie suffisamment lentement devant l'inverse de l'écart en fréquence $\omega_+ - \omega_-$, l'approximation adiabatique reste valable et le système demeure dans l'état $|\tilde{\Psi}_+\rangle$ tout au long de l'interaction avec le champ. Son énergie décrit donc la courbe $\hbar\omega_+(\omega_p)$. A la fin de l'interaction, la fréquence du laser est plus faible que celle du système à deux niveaux : cette situation est décrite par les relations 1.64. Le système est dans l'état $|\tilde{\Psi}_+\rangle \approx |1\rangle$. On a donc réalisé une inversion de population complète.

On peut également réaliser un passage adiabatique avec une impulsion de dérive de fréquence positive. Le système est alors dans l'état $|\tilde{\Psi}_-\rangle$, et décrit la courbe d'énergie $\hbar\omega_-(\omega_p)$. Le système initialement dans l'état $|0\rangle$ se retrouve cette fois-ci dans l'état $-|1\rangle$ à la fin de l'interaction avec

le champ. A part un facteur de phase sans importance ici, le sens de variation de la fréquence n'a donc aucune incidence sur l'état final du système.

Critère d'adiabaticité : L'approximation adiabatique est valable si l'échelle de temps caractéristique de l'interaction entre le système et le champ est très longue devant l'inverse de l'écart de fréquence $\omega_+ - \omega_-$ [36]. C'est au voisinage de l'anticroisement que cette condition est la plus draconienne. L'écart de fréquence $\omega_+ - \omega_-$ est alors minimal : il est égal à la fréquence de Rabi Ω . Soit T le temps mis pour parcourir l'anticroisement ; la condition d'adiabaticité s'exprime alors par : $\Omega T \gg \pi$. Nous considérons par exemple que T représente la durée pendant laquelle le désaccord de fréquence $\Delta\omega$ varie entre $-\Omega$ et $+\Omega$. Pendant ce temps, la fréquence du laser varie alors d'une quantité $\Delta\omega_p$ telle que :

$$|\Delta\omega_p| = \left| \frac{d\omega_p}{dt} \right| T = 2\Omega \quad (1.66)$$

Par conséquent, la condition de passage adiabatique s'exprime par :

$$\left| \frac{d\omega_p(t)}{dt} \right| \ll \Omega^2 \quad (1.67)$$

Ce critère d'adiabaticité signifie que la fréquence de l'impulsion doit varier lentement par rapport au carré de la fréquence de Rabi. Par conséquent, l'utilisation d'une impulsion à la fois intense et très étirée garantit une inversion de population totale dans le système. Le passage adiabatique est donc plus robuste que les oscillations de Rabi, pour lesquelles la population dans l'état excité oscille avec l'énergie de l'impulsion.

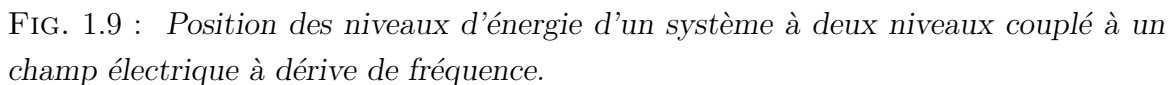
Excitation du système par une impulsion à dérive de fréquence : Jusqu'ici, nous avons considéré que l'amplitude du champ électrique était la même à toutes les fréquences. Pour tenir compte du spectre gaussien de notre impulsion, nous pouvons nous appuyer sur le travail de Warren *et al.* [37]. Ils considèrent un champ électrique $E(t)$ variable dans le temps : $E(t) = E_p(t)\cos(\omega_p t - \Phi(t))$. Le hamiltonien de l'interaction (dans le référentiel tournant) s'écrit de la même façon que dans la relation 1.58, mais avec des termes Ω et $\Delta\omega$ dépendants du temps :

$$\Omega(t) = -\frac{\mu E_p(t)}{\hbar} \quad \text{et} \quad \Delta\omega(t) = \omega_{10} - \omega_p + \frac{d\Phi(t)}{dt} \quad (1.68)$$

Dans le cas où la dérive de fréquence est suffisamment grande pour imposer la durée de l'impulsion, ie $\varphi'' \gg t_0^2$, on a

$$\Delta\omega = \omega_{10} - \omega_p - \frac{t}{\varphi''} \quad (1.69)$$

On diagonalise le hamiltonien exactement de la même manière que précédemment, et on obtient des expressions identiques pour les énergies propres et les vecteurs d'état. La seule différence est que la variable utilisée n'est plus la fréquence d'un champ monochromatique mais le temps. On peut là encore tracer les énergies propres du système (voir figure 1.9). Les courbes obtenues mettent en évidence le fait que la fréquence de Rabi $\Omega(t)$ est beaucoup plus forte au centre du spectre (qui coïncide ici avec la résonance) que sur les bords.


$$\left| \Delta\omega(t) \frac{d\Omega(t)}{dt} - \Omega(t) \frac{d\Delta\omega(t)}{dt} \right| \ll (\Omega^2(t) + (\Delta\omega)^2(t))^{3/2} \quad (1.70)$$
$$\Omega(0)^2 \varphi'' \gg 1 \quad (1.71)$$

Réécrivons la condition d'adiabaticité en faisant intervenir les paramètres introduits dans la section 1.1. En utilisant l'équation 1.68 où le terme $E_p(t)$ représente l'enveloppe du champ

2. Pour démontrer cela, il suffit de choisir $\Omega(t)$ constant dans l'équation 1.70, et de remarquer que la condition d'adiabaticité est plus sévère au voisinage de la résonance que partout ailleurs.

électrique réel (c'est-à-dire le module du champ complexe), on montre que la fréquence de Rabi $\Omega(t)$ s'écrit :

$$\Omega(t) = \frac{\text{surface}}{\sqrt{\pi}} \cdot \left| \frac{1}{t_p} e^{-\left(\frac{t}{t_p}\right)^2} \right| \quad (1.72)$$

soit, en $t = 0$:

$$\Omega(0) = \frac{\text{surface}}{\sqrt{\pi}} \cdot \left| \frac{1}{t_p} \right| \quad \text{avec} \quad t_p = \sqrt{t_0^2 - 2i\varphi''} \quad (1.73)$$

$$= \frac{\text{surface}}{\sqrt{\pi} (t_0^4 + 4\varphi''^2)^{1/4}} \quad (1.74)$$

Ainsi, la condition $\varphi'' \gg t_0^2$ impose :

$$\Omega(0) = \frac{\text{surface}}{\sqrt{2\pi\varphi''}} \quad (1.75)$$

La condition d'adiabaticité s'écrit alors très simplement :

$$\text{surface} \gg \sqrt{2\pi} \approx \pi \quad (1.76)$$

Ainsi, dès que la dérive de fréquence est suffisamment grande pour imposer la durée de l'impulsion (ie $\varphi'' \gg t_0^2$), **la condition d'adiabaticité est indépendante de la dérive de fréquence**. L'inversion de population est complète si la surface de l'impulsion est grande devant π . Cette condition montre que le passage adiabatique est moins efficace que l'oscillation de Rabi (pour laquelle une impulsion de surface π conduit à l'inversion de population), mais plus robuste : à partir d'une certaine dérive de fréquence et d'une certaine énergie, l'inversion de population est toujours totale.

b. Modèle de l'atome habillé On peut également décrire le passage adiabatique rapide en utilisant le modèle de l'atome habillé. Il faut pour cela quantifier le champ électromagnétique. On considère ensuite le système global, constitué du système à deux niveaux et du rayonnement. On dit alors qu'on «habille» le système à deux niveaux avec les différents états nombres $|N\rangle$ du champ (N représente le nombre de photons). Pour décrire le passage adiabatique, on est amené à considérer deux états : le système à deux niveaux dans l'état fondamental habillé avec un état à N photons du champ (que l'on écrit $|0, N\rangle$), et le système dans l'état excité habillé avec un état à $N-1$ photons (que l'on écrit $|1, N-1\rangle$). Comme précédemment, ces deux états sont couplés l'un à l'autre par l'interaction dipolaire électrique. Pour chaque fréquence du champ électrique, on peut calculer les énergies propres du système couplé ; on obtient les mêmes expressions que dans le cas classique (équation 1.59), à condition de poser [20] :

$$\Omega = 2\epsilon_p d \sqrt{\frac{\hbar\omega_p}{2\epsilon_0 V}} \sqrt{\langle N \rangle} \quad (1.77)$$

($\langle N \rangle$ est le nombre moyen de photons, V le volume de l'interaction et d le dipôle du couplage.) On représente ces énergies propres sur une figure semblable à la figure 1.8. Cependant, les

droites tracées en traits pointillés représentent ici les énergies des niveaux $|0, N\rangle$ et $|1, N - 1\rangle$ en l'absence de couplage. L'écart entre ces deux droites est égal à l'énergie du système à deux niveaux moins celle d'un photon du champ.

Cette représentation est commode parce qu'elle met bien en évidence qu'il faut absorber un photon du champ électrique pour passer de l'état fondamental à l'état excité. De plus, elle permet de s'affranchir de la dépendance temporelle du Hamiltonien (dans le modèle classique, on s'en était affranchi en passant dans le référentiel tournant). En toute rigueur la présentation introduite ci-dessus n'est pas parfaitement adaptée au problème considéré puisque le rayonnement n'est pas dans un état nombre $|N\rangle$ où N est bien défini mais dans un état quasi-classique composé d'une superposition d'un grand nombre de tels états. Cependant, on peut effectuer facilement la somme sur tous ces états qui contribuent de manière identique dans le cadre de l'approximation $N \gg 1$ et retrouver ainsi le résultat semi-classique par cette approche entièrement quantique.

1.2.2.2 Calcul de l'excitation cohérente d'un système avec une impulsion à dérive de fréquence

Nous avons vu dans la section 1.2.2.1 que le passage adiabatique permettait de faire passer la totalité de la population du système dans l'état excité, à condition d'utiliser une impulsion suffisamment intense et suffisamment étirée. Nous allons maintenant nous servir des équations introduites dans la section 1.1 pour calculer numériquement la population dans l'état excité en fonction des différents paramètres de l'impulsion (notamment son énergie et sa dérive de fréquence). Nous pourrons alors comparer passage adiabatique rapide et oscillations de Rabi.

Calculons tout d'abord l'évolution des populations et des cohérences du système au cours de l'excitation par une impulsion de surface π , et de dérive de fréquence $\varphi'' = 50000 \text{ fs}^2$ (voir figure 1.10)³.

La figure 1.10 montre que le passage adiabatique est moins efficace qu'une demi-oscillation de Rabi (obtenue avec des impulsions limitées par transformée de Fourier). En effet, dans le cas présent, une impulsion de surface π n'est pas suffisamment intense pour conduire à une inversion de population totale.

On remarque également sur cette figure que les populations oscillent en fonction du temps, pendant la deuxième partie de l'interaction (c'est-à-dire après la résonance). Ces oscillations sont appelées «transitoires cohérents» [36, 40]. Elles apparaissent si le critère d'adiabaticité n'est pas rempli, c'est à dire notamment si l'intensité de l'impulsion excitatrice est trop faible. Elles résultent de l'interférence entre l'excitation résonnante du système (qui se produit au voisinage de l'origine des temps, sur le graphe) et l'excitation non-résonnante qui se produit pour des temps plus longs. Elles disparaissent à la fin de l'impulsion. Ces transitoires cohérents ont récemment été observés et étudiés par le groupe de Bertrand Girard, dans les niveaux électroniques du Rubidium, en régime d'excitation faible [40]. Dans notre calcul, nous pouvons

3. Cette valeur de la dérive de fréquence satisfait tout juste la condition : $\varphi'' \gg t_0^2$. Elle correspond à une durée de l'impulsion de l'ordre de 1.5 ps, alors que t_0 est égal à 100 fs.

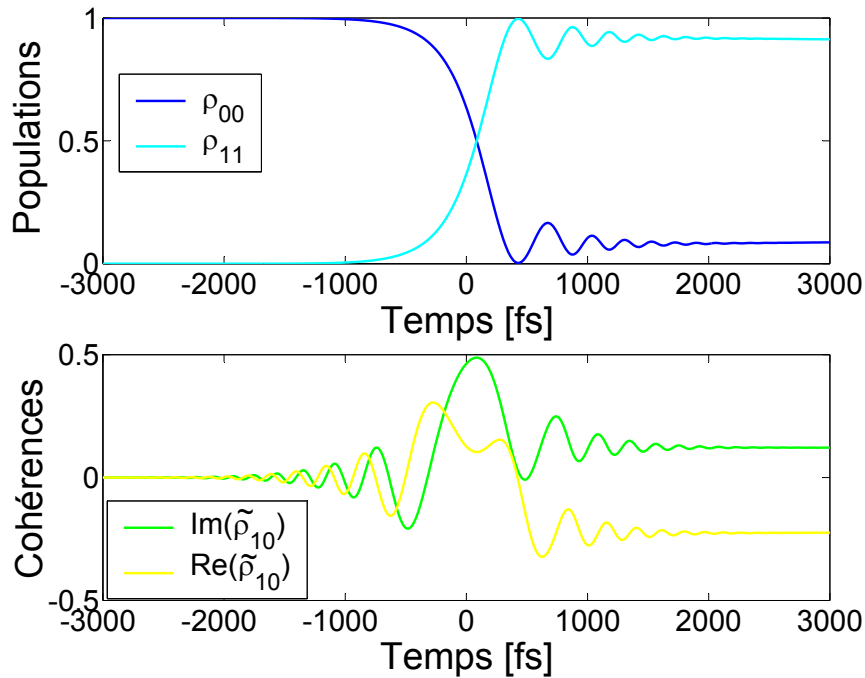


FIG. 1.10 : Evolution des populations et des cohérences du système à deux niveaux au cours de l'excitation par une impulsion de surface π , et de dérive de fréquence $\varphi'' = 50000 \text{ fs}^2$.

vérifier que ces oscillations disparaissent dès qu'on augmente un peu l'énergie de l'impulsion excitatrice (par exemple pour une surface égale à 2π , la partie résonnante de l'impulsion suffit à placer l'essentiel la population dans l'état excité ; la partie non-résonnante n'a donc plus d'effet).

La figure 1.10 montre aussi l'évolution des cohérences, dans le référentiel tournant. Pour une impulsion limitée par transformée de Fourier, on se souvient que la partie réelle de ces cohérences était nulle, et la partie imaginaire évoluait lentement au cours du temps. Dans le cas d'une impulsion à dérive de fréquence, la figure 1.10 montre que les cohérences oscillent à la fréquence $|\omega_{10} - \omega_p|$. On peut aussi remarquer, dans ce cas précis, que les cohérences sont non-nulles à la fin de l'excitation. Cela est dû au fait qu'il reste une population dans l'état fondamental, et qu'on a choisi un temps de déphasage plus long que la durée de l'impulsion. Ces cohérences vont ensuite s'amortir sur un temps caractéristique égal au temps de déphasage.

Notons que l'excitation par une impulsion de dérive de fréquence égale en valeur absolue mais opposée en signe donnerait exactement les mêmes populations.

1.2.2.3 Influence de l'énergie de l'impulsion excitatrice

Calculons maintenant l'évolution de la population dans l'état excité en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice (voir figure 1.11). La dérive de fréquence utilisée pour ce calcul est la même que dans la section précédente (voir figure 1.10).

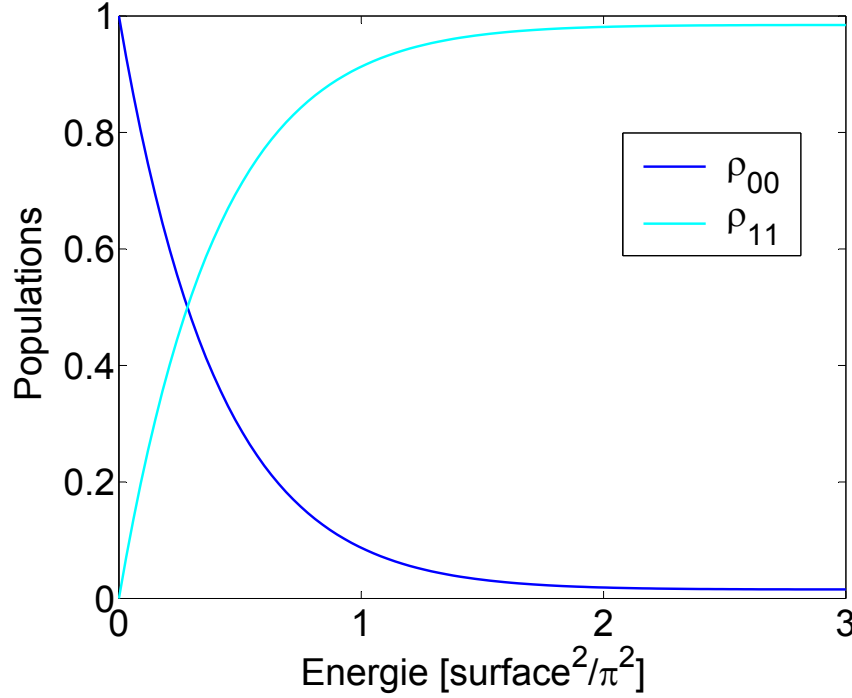


FIG. 1.11 : Evolution des populations et des cohérences du système à deux niveaux après excitation par une impulsion de dérive de fréquence $\varphi'' = 50000 \text{ fs}^2$, en fonction de l'énergie de l'impulsion.

La figure 1.11 montre que la population dans l'état $|1\rangle$ augmente très rapidement avec l'énergie de l'impulsion excitatrice. Pour une surface égale à 2π , elle est quasiment égale à 1. Ensuite, l'inversion de population reste totale quand l'énergie de l'impulsion augmente encore. Ainsi, comme nous l'avons montré dans la section 1.2.2.1, le passage adiabatique est beaucoup plus robuste que l'oscillation de Rabi. Cela peut-être très intéressant si on excite un système de manière inhomogène. En effet, avec le passage adiabatique, à partir d'une certaine énergie d'excitation on peut faire une inversion de population complète dans tous les systèmes, quel que soit leur couplage avec le champ électrique (pourvu quand même qu'il ne soit pas trop faible). Avec les oscillations de Rabi en revanche, certains systèmes verront des impulsions π , d'autres des impulsions 2π , ou 3π ... en moyennant la population obtenue sur tous ces systèmes différents on aboutit seulement à des populations égales dans les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$, et on perd tout le bénéfice de l'interaction cohérente.

1.2.2.4 Influence de la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice et du temps de déphasage

La figure 1.12 montre l'évolution de la population dans l'état excité en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. Chaque impulsion a une surface de π et un spectre centré sur la fréquence du système à deux niveaux. Le calcul est réalisé pour différentes valeurs du temps de

déphasage T_2 .

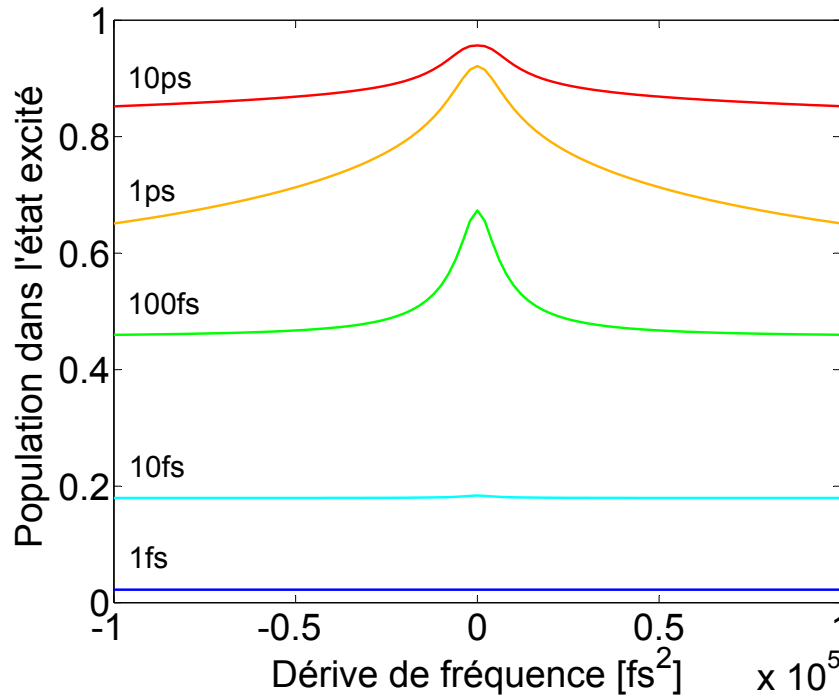


FIG. 1.12 : Population dans l'état $|1\rangle$ après excitation par une impulsion de surface π , en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. Le calcul est réalisé pour différentes valeurs du temps T_2 : 1 fs, 10 fs, 100 fs, 1 ps et 10 ps. Ce temps est à comparer avec la durée de l'impulsion qui varie entre 100 fs pour l'impulsion limitée par transformée de Fourier, et 5 ps pour l'impulsion de dérive de fréquence égale à 10^5 fs^2 .

La figure 1.12 donne des informations très diverses. Tout d'abord, elle confirme que la population dans l'état final ne dépend pas du signe de la dérive de fréquence, et ce quel que soit le temps de déphasage du système. Ensuite, elle montre que dans le régime incohérent, la population dans l'état excité ne dépend pas de la dérive de fréquence de l'impulsion (voir la courbe correspondant à $T_2 = 1 \text{ fs}$). Elle ne dépend que de son énergie. Dans le régime cohérent, en revanche, on a toujours intérêt à exciter le système avec une impulsion limitée par transformée de Fourier plutôt qu'avec une impulsion à dérive de fréquence (bien sûr, cela n'est vrai que pour des impulsions de surface $\leq \pi$). En effet, pour toutes les courbes tracées ici, la population décroît quand la dérive de fréquence augmente (en valeur absolue). Pour résumer l'ensemble de ces courbes, on peut dire que la population diminue de manière significative quand la durée de l'impulsion devient comparable au temps de déphasage.

1.2.2.5 Comparaison entre oscillations de Rabi et passage adiabatique

Dans ce paragraphe, nous résumons les différences entre les oscillations de Rabi et le passage adiabatique, à savoir que le passage adiabatique est plus robuste mais que les oscillations de Rabi peuvent être plus efficaces. Ces différences apparaissent sur la figure 1.13 où l'on a tracé la population dans l'état excité en fonction de la dérive de fréquence et de l'énergie de l'impulsion.

Cette figure permet aussi de valider les conditions d'adiabaticité établies dans la section 1.2.2.1. Elle montre effectivement qu'on a une inversion de population totale dans le système dès que la dérive de fréquence est supérieure à $10000 \text{ fs}^2 \approx t_0^2$ et que la surface de l'impulsion est supérieure à 1.5π . Pour des impulsions peu intenses, on retrouve un résultat bien connu de la théorie des perturbations, qui est que la population dans l'état excité ne dépend pas de la dérive de fréquence mais uniquement de la densité spectrale de puissance à la fréquence de la transition.

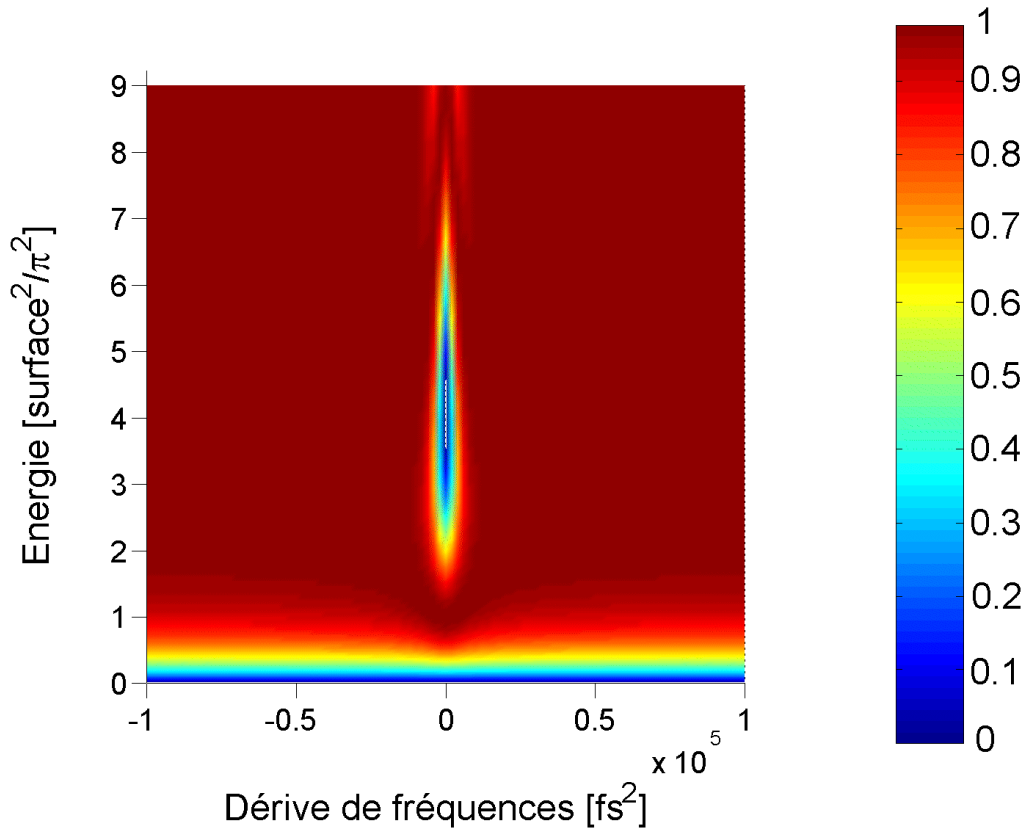


FIG. 1.13 : Population dans l'état excité en fonction de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion.

1.2.2.6 Illustration expérimentale

Comme pour les oscillations de Rabi, le passage adiabatique a été inventé à l'origine pour décrire l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique [41, 42]. Ensuite, il faut attendre l'invention du laser pour voir apparaître des expériences de passage adiabatique rapide en optique, où il s'agit cette fois de coupler un champ électrique à un dipôle électrique. La première de ces expériences a été réalisée par Loy, en 1974 [43]. Il utilise un laser à CO_2 impulsif, qui produit des impulsions de durée $5 \mu\text{s}$ et de longueur d'onde proche de $10 \mu\text{m}$, pour exciter une transition de la molécule d'ammoniac. Au lieu de faire varier la fréquence du laser à CO_2 (ce qui est technologiquement difficile) Loy prend le parti de changer la fréquence de la transition excitée. Pour cela, il applique aux molécules d'ammoniac un champ électrique rapidement variable dans le temps (dont le front de montée dure une centaine de nanosecondes), et fait varier la fréquence de transition par effet Stark. Il mesure l'intensité du laser à CO_2 après transmission par la cellule contenant les molécules d'ammoniac. L'expérience est résolue en temps grâce à un détecteur rapide et un oscilloscope : la résolution temporelle est de 10ns . Pendant le front montant de l'impulsion électrique, il observe une absorption du laser à CO_2 , et pendant le front descendant il observe une amplification. Cela signifie que le front montant permet de réaliser une inversion de population dans le système (et cette inversion de population est détectée par un deuxième passage adiabatique pendant le front descendant). Loy utilise cette expérience pour mesurer la durée de vie de la transition excitée : il augmente la durée du champ électrique jusqu'à ce que la population excitée pendant le front montant de l'impulsion ait le temps de relaxer complètement avant le front descendant, et dans ce cas l'émission stimulée observée pendant le front descendant se transforme en une deuxième absorption.

Des expériences ont ensuite été réalisées dans d'autres molécules. On peut citer par exemple les expériences de Warren *et al.* [37]. Elles comparent passage adiabatique rapide et oscillations de Rabi, dans deux systèmes : des cristaux de «pentanacene/p-terphenyl» et des vapeurs de sodium. Pour ces deux systèmes le passage adiabatique est plus efficace.

La plupart des expériences, cependant, concernent des systèmes plus compliqués que les systèmes à deux niveaux. Notamment, beaucoup font intervenir trois niveaux d'énergie, soit dans la configuration d'une échelle (où le niveau $|2\rangle$ a une énergie supérieure aux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$), soit dans la configuration appelée « Λ » (où le niveau $|2\rangle$ a une énergie intermédiaire entre les niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$). Nous verrons dans la section 1.3 quelles sont les différentes manières d'exciter de tels systèmes. Ensuite, dans la section 1.4, nous nous intéresserons aux échelles à N niveaux.

1.3 Ascension cohérente dans un système à trois niveaux

Dans cette partie, nous étudions différentes techniques de contrôle cohérent conduisant à des transferts de population efficaces dans des systèmes à trois niveaux. Selon l'agencement de ces trois niveaux, les techniques utilisées sont très différentes. Dans ce manuscrit, nous

différencions trois cas : l'échelle à trois niveaux «quasiment harmonique» (c'est-à-dire pour laquelle $\omega_{10} \approx \omega_{21}$), le système à «quasi-deux niveaux» dont le niveau excité est dégénéré (c'est-à-dire une configuration en échelle avec $\omega_{10} \approx \omega_{20}$), et la configuration Λ (où le niveau $|2\rangle$ a une énergie intermédiaire entre les niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$). Ces configurations sont représentées sur la figure 1.14.

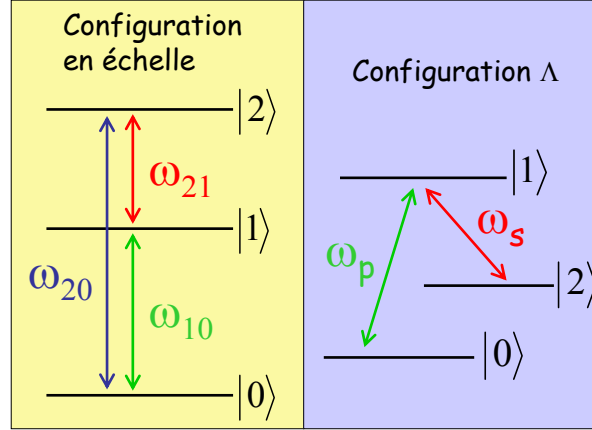


FIG. 1.14 : Configuration en échelle et configuration Λ .

1.3.1 Echelle à trois niveaux «quasiment harmonique»

Les échelles à trois niveaux «quasiment harmoniques» sont pour nous des systèmes très intéressants. En effet, ils présentent des comportements que nous retrouverons dans le cas des échelles vibrationnelles (qui sont en quelque sorte une généralisation de ces systèmes à trois niveaux). Malgré tout ils restent plus faciles à analyser et à comprendre. De plus, ils ont déjà été l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, sur lesquels nous pourrions nous appuyer.

Nous étudions dans cette section l'interaction entre une échelle à trois niveaux et une impulsion lumineuse dont le spectre est suffisamment large pour recouvrir les deux transitions (de fréquences ω_{10} et ω_{21}) de l'échelle. L'impulsion sera en général à dérive de fréquence, et nous essaierons de réaliser un passage adiabatique entre les niveaux $|0\rangle$ et $|2\rangle$. Comme pour le système à deux niveaux, nous ferons d'abord une étude théorique de ce passage adiabatique, en essayant de prévoir les conditions de transfert total des populations. Nous utiliserons ensuite les relations introduites dans la partie 1.1 pour calculer ces populations, en fonction de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion.

1.3.1.1 Etude théorique

Nous réutilisons ici le modèle d'optique classique introduit dans le cas du système à deux niveaux. Nous considérons l'interaction entre une échelle à trois niveaux et un champ monochromatique, oscillant à la fréquence ω_p . Pour calculer les énergies propres du système couplé

au champ électrique, nous nous plaçons dans le référentiel tournant à la fréquence ω_p . Le changement de référentiel se fait à l'aide de l'opérateur unitaire U_p défini par :

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_p t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-2i\omega_p t} \end{pmatrix} \quad (1.78)$$

Dans l'approximation de l'onde tournante, le hamiltonien $\tilde{H}$ s'écrit :

$$\tilde{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Omega_1}{2} & 0 \\ \frac{\Omega_1}{2} & \Delta\omega_1 & \frac{\Omega_2}{2} \\ 0 & \frac{\Omega_2}{2} & \Delta\omega_2 \end{pmatrix} \quad (1.79)$$

en posant : $\Delta\omega_1 = \omega_{10} - \omega_p$, $\Delta\omega_2 = \omega_{20} - 2\omega_p$, $\Omega_1 = -\frac{\mu_{10}E_p}{\hbar}$ et $\Omega_2 = -\frac{\mu_{21}E_p}{\hbar}$. Pour trouver les énergies propres du système couplé, on diagonalise cet hamiltonien. Les résultats sont présentés sur la figure 1.15, dans le cas où les fréquences de Rabi Ω_1 et Ω_2 sont identiques.

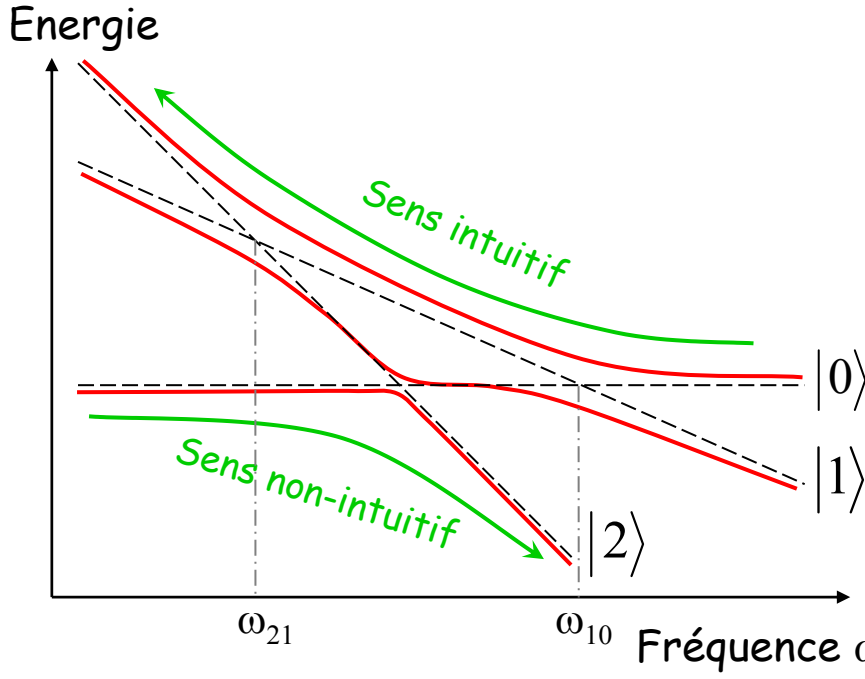


FIG. 1.15 : Position des niveaux d'énergie d'un système à trois niveaux couplé à un champ électrique monochromatique, oscillant à la fréquence ω_p . L'échelle présente une anharmonicité négative ($\omega_{10} > \omega_{21}$). Les trois droites tracées en pointillés représentent les niveaux d'énergie dans le référentiel tournant, sans tenir compte du couplage. Elles sont égales aux termes diagonaux du hamiltonien $\tilde{H}$.

Cette figure montre que l'on peut réaliser un transfert de population total du niveau $|0\rangle$ vers le niveau $|2\rangle$, en utilisant une impulsion à dérive de fréquence positive ou négative. Toutefois, les conditions d'adiabaticité sont différentes dans les deux cas. Etudions tout d'abord le cas d'une dérive de fréquence négative, c'est-à-dire pour laquelle la fréquence de l'impulsion diminue au

cours du temps. Nous avons choisi ici une échelle d'anharmonicité négative (puisque $\omega_{10} > \omega_{21}$). Intuitivement, l'impulsion de dérive de fréquence négative paraît bien adaptée à la forme de l'échelle puisque la fréquence ω_{10} arrive avant la fréquence ω_{21} dans l'impulsion. On s'attend donc à un transfert de population efficace. Durant le passage adiabatique, on parcourt la courbe d'énergie la plus haute (sur la figure 1.15) de droite à gauche. Initialement, le système est dans l'état $|0\rangle$. On diminue la fréquence du champ. Lorsque $\omega_p \approx \omega_{10}$, on parcourt un premier anticroisement. L'écart en énergie entre les deux niveaux concernés est de l'ordre de Ω_1 . La condition d'adabaticité, pour cet anticroisement, est similaire à celle du système à deux niveaux. Lorsque la fréquence du champ diminue encore, le système se trouve dans l'état $|1\rangle$. Ensuite, pour $\omega_p \approx \omega_{21}$, on parcourt le deuxième anticroisement, où l'écart d'énergie entre les deux niveaux est de l'ordre de Ω_2 . Là encore, la condition d'adiabaticité est la même que pour le système à deux niveaux. Lorsque la fréquence du champ est très inférieure à ω_{21} , le système est complètement dans l'état $|2\rangle$. Ce passage adiabatique est appelé «séquentiel», parce qu'il place le système dans le niveau $|1\rangle$, puis dans le $|2\rangle$ en utilisant deux transitions successives. La condition d'adiabaticité s'écrit :

$$\left| \frac{d\omega_p(t)}{dt} \right| \ll \Omega^2 \quad (1.80)$$

où Ω est la plus faible des deux fréquences de Rabi Ω_1 et Ω_2 .

Dans le cadre de notre calcul, $\Omega_2 = \sqrt{2}\Omega_1$ (parce que les dipôles de transitions sont ceux de l'oscillateur harmonique). La première transition est donc plus critique que la deuxième. En supposant, comme pour le système à deux niveaux, que la dérive de fréquence de l'impulsion est assez élevée (ie $\varphi'' \gg t_0^2$), la condition d'adiabaticité s'écrit encore :

$$\text{surface} \gg \pi \quad (1.81)$$

En particulier, elle est indépendante de la dérive de fréquence de l'impulsion.

Etudions maintenant le cas de l'impulsion à dérive de fréquence positive. On parcourt la courbe d'énergie la plus basse sur la figure 1.15, de gauche à droite. Cette fois, le passage de l'état $|0\rangle$ à l'état $|2\rangle$ se fait au cours d'une seule transition, qui a lieu pour une fréquence du champ $\omega_p \approx (\omega_{10} + \omega_{21})/2^4$. Il s'agit d'une transition à deux photons, qui est beaucoup moins probable que chaque transition à un photon mise en jeu au cours du passage adiabatique séquentiel. Les deux niveaux sont plus proches, et la condition d'adiabaticité plus stricte. L'écart d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu dans ce croisement évité est proportionnel au produit des deux fréquences de Rabi Ω_1 et Ω_2 . Il est donc proportionnel au carré du champ électrique. Ainsi, il apparaît ici une différence notable avec le passage adiabatique séquentiel : la condition d'adiabaticité dépend ici de la dérive de fréquence de l'impulsion. Plus cette dérive de fréquence est grande et plus l'énergie de l'impulsion devra être élevée pour conduire à un transfert de population total vers l'état $|2\rangle$.

4. notons cependant que cette fréquence se déplace du côté de la transition de plus grand dipôle lorsque ceux-ci sont différents

Comme pour le passage adiabatique dans un système à deux niveaux, on pourrait maintenant tenir compte d'un champ électrique dont l'intensité varie au cours du temps. Il suffirait de rajouter les dépendances temporelles des termes $\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$, Ω_1 et Ω_2 dans l'expression du Hamiltonien $\tilde{H}$. Cependant, nous avons vu dans le cas du système à deux niveaux que la description du champ monochromatique suffisait à obtenir des conditions d'adiabaticité suffisamment précises. Nous allons donc passer directement au calcul numérique des populations dans le système, en essayant de retrouver les comportements attendus à la suite de cette brève étude théorique.

1.3.1.2 Influence de la dérive de fréquence et de l'énergie de l'impulsion

Dans cette section, nous allons calculer les populations dans les différents niveaux du système en fonction de la dérive de fréquence et de l'énergie de l'impulsion. Nous allons discerner deux régimes très différents selon l'énergie de l'impulsion excitatrice. Nous étudierons tout d'abord un régime relativement faible, pour lequel la surface de l'impulsion est inférieure à π . Les conditions d'adiabaticité ne seront donc pas remplies. Nous nous intéresserons ensuite au fort régime (pour lequel la surface de l'impulsion est très supérieure à π , en comparant les comportements obtenus pour des impulsions à dérive de fréquence positive et négative.

Remarque préliminaire : Sauf mention contraire, toutes les simulations réalisées dans les systèmes à trois niveaux utilisent les paramètres suivants :

- La fréquence de résonance de la première transition est de 1950 cm^{-1} . Le système présente une anharmonicité $\alpha = -8\%$ (où α est défini dans la section 1.1.1.1 page 9). La fréquence de résonance de la seconde transition est donc de 1794 cm^{-1} .
- Le spectre de l'impulsion de pompe est centré au milieu des deux transitions (à 1872 cm^{-1}); sa largeur à mi-hauteur est de 200 cm^{-1} . La dérive de fréquence est précisée dans chaque simulation.
- Les temps de relaxation et de déphasage du système sont (respectivement) : $T_1 = 200\text{ps}$ et $T_2 = 160\text{ps}$. Ils sont identiques pour les deux transitions.

Tous les calculs sont réalisés dans l'approximation de l'onde tournante.

Faible régime La figure 1.16 montre l'évolution des populations dans les 3 niveaux d'énergie du système après excitation par une impulsion de surface $\pi/2$, en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion.

Une impulsion à dérive de fréquence positive (c'est à dire correspondant à une excitation «non-intuitive» du système) place le système essentiellement dans une superposition des états

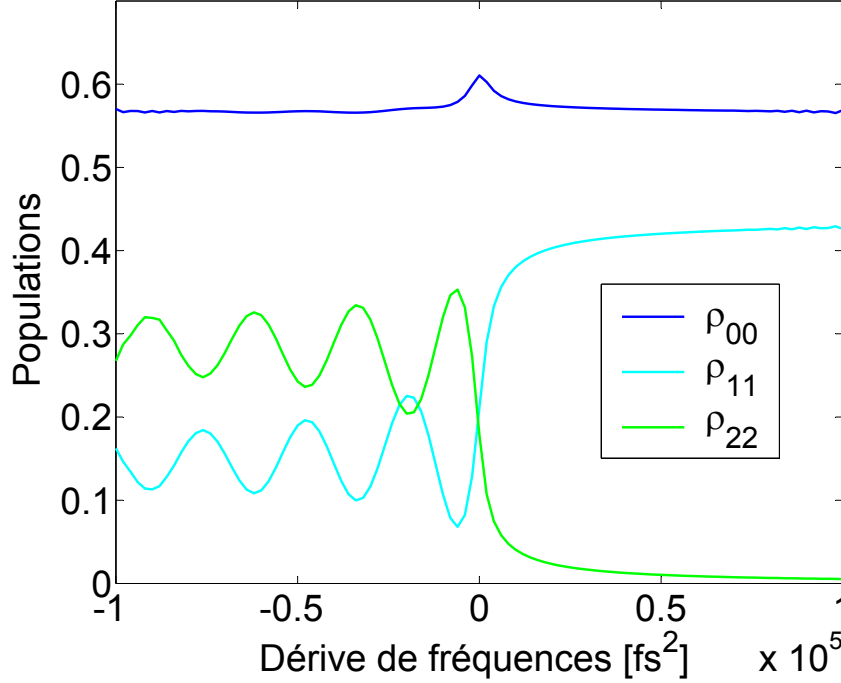


FIG. 1.16 : Populations dans les niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ après excitation par une impulsion de surface 0.6π , en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion.

$|0\rangle$ et $|1\rangle$. La population sur le niveau $|2\rangle$ est très faible, et décroît avec la dérive de fréquence. La figure 1.17 montre le trajet suivi par le système au cours de l'excitation (chemins (c) et (d)). Le champ électrique étant relativement faible, la transition à deux photons est très peu probable. Lorsque la fréquence du champ passe par la valeur $(\omega_{10} + \omega_{21})/2$, la plus grande partie du système reste donc dans l'état $|0\rangle$. Ensuite, la fréquence devient résonnante avec la première transition à un photon; comme le couplage entre le champ et le système est plus grand, la transition est relativement probable (voir l'étude du système à deux niveaux). Une partie du système passe donc dans l'état $|1\rangle$ (voie (d)) tandis que l'autre reste dans l'état fondamental (voie (c)). La figure 1.16 montre que la probabilité d'effectuer la transition à un photon est indépendante de la dérive de fréquence de l'impulsion.

Pour une impulsion à dérive de fréquence négative, la situation est complètement différente. Une partie non-négligeable de la population se retrouve dans l'état $|2\rangle$ après le passage de l'impulsion. En régime d'excitation faible, une impulsion chirpée dans le sens «intuitif» (ou séquentiel) est donc plus efficace qu'une impulsion chirpée dans le sens «non-intuitif», ou même qu'une impulsion limitée par transformée de Fourier.

La figure 1.16 montre aussi que la population dans l'état $|2\rangle$ oscille en fonction de la dérive de fréquence. Ces oscillations ont été décrites et mesurées expérimentalement par Noordam *et al.* [44, 38], puis par Girard *et al.* [45]. Elles résultent de l'interférence entre les deux chemins quantiques (a) et (b) qui apparaissent sur la figure 1.17. La différence de phase $\Delta\varphi$ accumulée

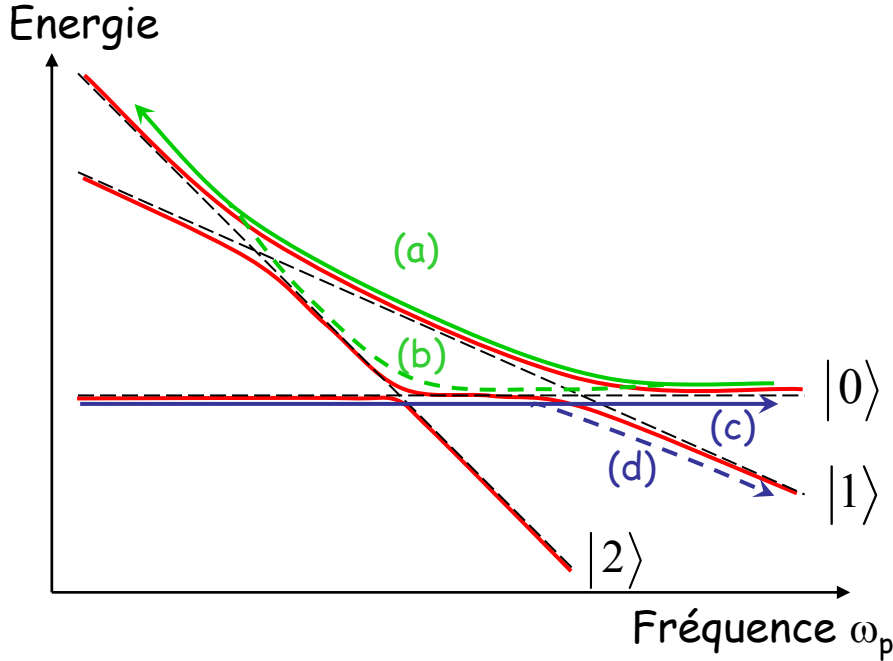


FIG. 1.17 : Chemins quantiques empruntés dans le cas d'une excitation en faible régime.

entre ces deux chemins s'écrit :

$$\Delta\varphi = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [E_a(t) - E_b(t)] dt \quad (1.82)$$

où $E_a(t)$ (resp. $E_b(t)$) est l'énergie du système qui emprunte le chemin (a) (resp.(b)). Si le couplage entre le champ et le système est faible, cette différence de phase s'écrit encore [44] [38] [45]:

$$\Delta\varphi = \int_{t_0}^{t_1} [\omega_{10} - \omega_p(t)] dt + \int_{t_1}^{t_2} [\omega_p(t) - \omega_{21}] dt \quad (1.83)$$

où $\omega_p(t_0) = \omega_{10}$, $\omega_p(t_1) = (\omega_{10} + \omega_{21})/2$ et $\omega_p(t_2) = \omega_{21}$. Supposons que la dérive de fréquence de l'impulsion soit suffisamment grande pour vérifier la condition : $\varphi'' \gg t_0^2$. On peut alors écrire :

$$\Delta\varphi = \varphi'' \int_{\omega_{10}}^{(\omega_{10}+\omega_{21})/2} [\omega_{10} - \omega_p] d\omega_p + \int_{(\omega_{10}+\omega_{21})/2}^{\omega_{21}} [\omega_p - \omega_{21}] d\omega_p = \varphi'' (\omega_{10} - \omega_{21})^2 / 4 \quad (1.84)$$

Ainsi, la différence de phase est directement proportionnelle à la dérive de fréquence de l'impulsion. La population dans l'état $|2\rangle$ oscille donc en fonction de φ'' avec une période constante égale à $8\pi/(\alpha\omega_{10})^2$. Cette période est inversement proportionnelle au carré de l'anharmonicité (α) de l'échelle.

La relation 1.84 montre que cette période est aussi inversement proportionnelle à l'aire du triangle compris entre les voies (a) et (b), dans la partie où ces voies sont distinctes. Notons que dans le cas où la transition à deux photons est très peu probable, la population dans le niveau

$|1\rangle$ oscille en opposition de phase avec la population dans le niveau $|2\rangle$. On peut comprendre cela de deux façons : la première est que la population totale dans le système est constante ; par conséquent les oscillations de la population ρ_{22} doivent être compensées par d'autres oscillations. La seconde est qu'il y a aussi deux chemins quantiques différents pour arriver à une population dans l'état $|1\rangle$. Ces chemins sont identiques aux chemins (a) et (b) jusqu'à la résonance avec la transition $\{|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle\}$; ils se séparent ensuite puisque la population finit dans l'état $|1\rangle$. La phase accumulée entre ces deux chemins est donc identique à celle calculée précédemment, à un terme constant près. On peut faire une analogie entre ce système et un interféromètre de Mach Zender en optique : la dérive de fréquence de l'impulsion joue le rôle de l'indice du milieu (et influe donc sur la vitesse de propagation) ; les chemins (a) et (b) correspondent aux deux bras de l'interféromètre, qui ont les longueurs supposées différentes ; la conservation de la population correspond à la conservation de l'énergie lumineuse dans l'interféromètre (cette conservation de l'énergie implique que les intensités qui sortent de l'interféromètre par ses deux voies sont complémentaires, leur somme étant égale à l'énergie d'entrée).

Comme pour les transitoires cohérents du système à deux niveaux, ces oscillations doivent disparaître quand on remplit la condition du passage adiabatique, puisqu'alors seul le chemin (a) est emprunté.

Excitation par une impulsion intense Calculons tout d'abord la population dans l'état $|2\rangle$ après excitation par une impulsion dont on fait varier l'énergie et la dérive de fréquence. Les résultats sont présentés sur la courbe 1.18. Nous voulons comparer l'excitation par des impulsions à dérive de fréquence positive et négative.

Etudions tout d'abord le cas d'une dérive de fréquence négative, qui correspond à l'excitation séquentielle du système (c'est-à-dire au sens «intuitif»). D'après la figure 1.18, le transfert de population vers l'état $|2\rangle$ est complet dès que la dérive de fréquence est supérieure à 20000 fs^2 et que la surface est supérieure à 2π . On retrouve les conditions du passage adiabatique introduites dans la section 1.3.1.1 : dès que la dérive de fréquence vérifie la condition $\varphi'' \gg t_0^2$, une impulsion de surface grande devant π suffit à réaliser un passage adiabatique. Toutefois, cette condition est légèrement plus draconienne que dans le cas du système à 2 niveaux. En effet, il faut franchir ici deux transitions à un photon (contre une pour le système à deux niveaux).

Etudions maintenant le cas d'une dérive de fréquence positive. La figure 1.18 montre que la condition d'adiabaticité dépend alors de la dérive de fréquence de l'impulsion. Plus cette dérive de fréquence est grande et plus l'énergie de l'impulsion doit être élevée pour garantir un transfert de population complet vers le niveau $|2\rangle$. On retrouve donc les résultats obtenus dans l'analyse théorique.

Par conséquent, le transfert de population est donc toujours plus efficace pour une impulsion de dérive de fréquence négative (sens «intuitif») que pour une impulsion de dérive de fréquence positive (sens «non intuitif»). Ce qui est plus surprenant est qu'une impulsion de dérive de fréquence positive puisse conduire à un transfert de population total vers l'état $|2\rangle$, alors qu'une

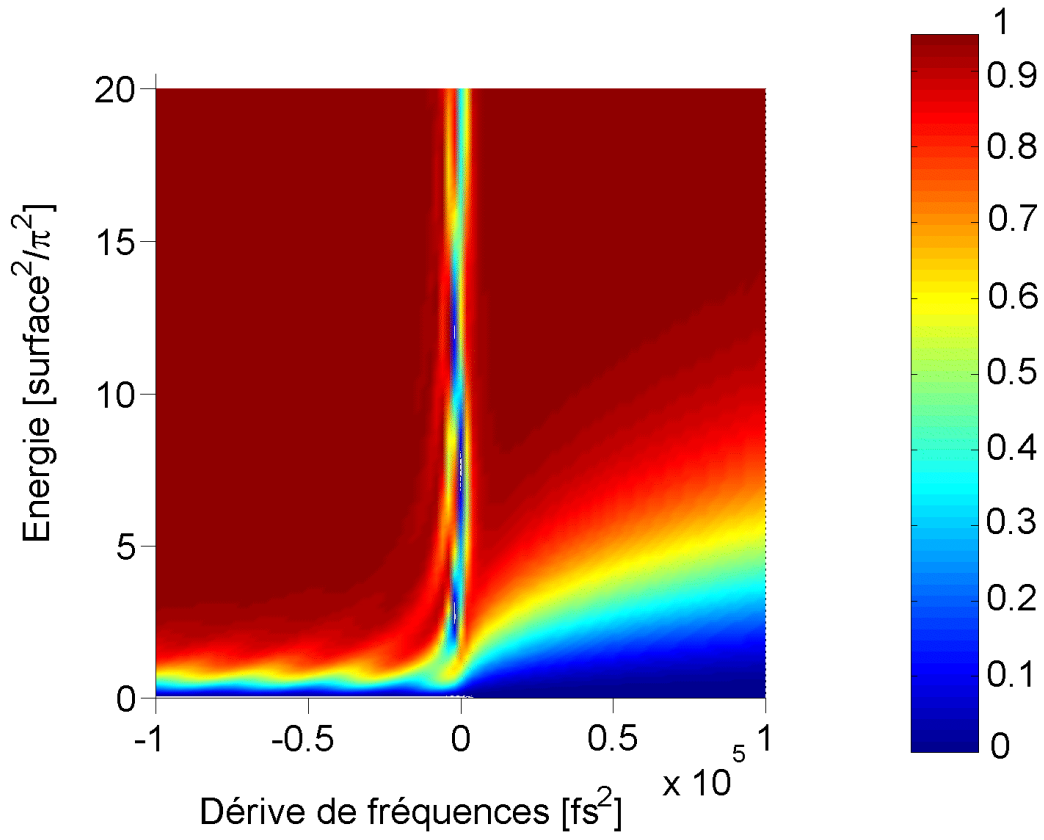


FIG. 1.18 : Population dans l'état $|2\rangle$ en fonction de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion.

impulsion limitée par transformée de Fourier n'y parvient jamais. Dans ce dernier cas en effet, les populations dans les trois niveaux d'énergie oscillent en fonction de la surface de l'impulsion (comme dans le cas du système à deux niveaux) : la période d'oscillation est supérieure à π , et la population maximale que l'on peut placer dans l'état $|2\rangle$ est inférieure à 60%.

Comparons maintenant les deux types d'excitation dans le domaine temporel. La figure 1.19 montre l'évolution des populations dans les trois niveaux d'énergie au cours de l'excitation par une impulsion à dérive de fréquence négative (courbe du haut) et positive (courbe du bas). La surface des impulsions est égale à 5π , et la dérive de fréquence est de $\pm 50000 \text{ fs}^2$. Les conditions d'adiabaticité sont donc remplies dans les deux cas.

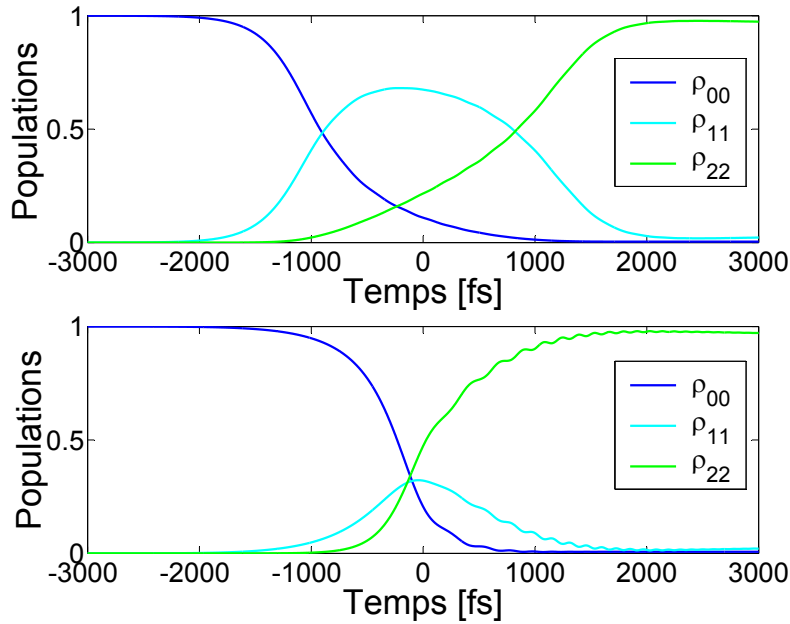


FIG. 1.19 : Populations dans les niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ au cours de l'excitation par une impulsion de surface 5π , pour des dérives de fréquence $\varphi'' = -50000 \text{ fs}^2$ (figure du haut) et $\varphi'' = +50000 \text{ fs}^2$ (figure du bas).

La population transitoire dans l'état intermédiaire est beaucoup plus faible et décroît plus vite si l'impulsion présente une dérive de fréquence positive. Ce résultat était prévu par l'analyse théorique réalisée précédemment : une dérive de fréquence négative correspond ici à l'excitation séquentielle, pour laquelle la population passe successivement dans les niveaux $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$; une dérive de fréquence positive, par contre, fait passer la population directement de l'état $|0\rangle$ à l'état $|2\rangle$ par une transition à deux photons. Si le niveau $|1\rangle$ a une durée de vie très faible et que l'on dispose d'impulsions très énergétiques, on a donc intérêt à réaliser une excitation non-séquentielle : la population finale dans l'état $|2\rangle$ sera plus élevée. Plusieurs techniques de contrôle cohérent reposent sur ce type d'excitation. C'est le cas notamment du STIRAP, que nous présenterons dans la section 1.3.3.1.

Tous ces résultats théoriques ont été démontrés expérimentalement par le groupe de Noordam dans les niveaux électroniques des atomes de Rubidium [46] [38]. Ils obtiennent notamment un transfert de population total vers le troisième niveau de l'échelle, avec des impulsions à dérives de fréquence positive ou négative. De façon générale, ils étudient l'influence de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion, et retrouvent toutes les dépendances présentées ici, pour le faible et le fort régime.

Une autre expérience réalisée par Gerber *et al.* [47] a montré des transferts de populations très efficaces, avec des impulsions à dérives de fréquence positive ou négative, dans les niveaux électroniques de l'atome de Sodium.

1.3.2 Système à quasi-deux niveaux, dont le niveau excité est dégénéré

Cette section concerne les échelles à trois niveaux dont les deux niveaux de plus grandes énergies sont très proches, et peuvent être excités à partir du niveau fondamental par la même impulsion laser large bande. Comme précédemment, nous étudions d'abord le cas du système couplé à un champ électrique monochromatique, dans l'approximation de l'onde tournante. Le passage dans le référentiel tournant à la fréquence du champ électrique se fait à l'aide de l'opérateur unitaire U_p défini par :

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_p t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\omega_p t} \end{pmatrix} \quad (1.85)$$

Dans le référentiel tournant, le hamiltonien s'écrit :

$$\tilde{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Omega_1}{2} & \frac{\Omega_2}{2} \\ \frac{\Omega_1}{2} & \Delta\omega_1 & 0 \\ \frac{\Omega_2}{2} & 0 & \Delta\omega_2 \end{pmatrix} \quad (1.86)$$

en posant : $\Delta\omega_1 = \omega_{10} - \omega_p$, $\Delta\omega_2 = \omega_{20} - \omega_p$, $\Omega_1 = -\frac{\mu_{10}E_p}{\hbar}$ et $\Omega_2 = -\frac{\mu_{20}E_p}{\hbar}$. Pour trouver les énergies propres du système couplé, on diagonalise cet hamiltonien. Les résultats sont présentés sur la figure 1.20, dans le cas où les fréquences de Rabi Ω_1 et Ω_2 sont identiques.

L'impulsion laser étant large bande, on s'attend normalement à peupler les deux niveaux excités, de façon plus ou moins comparable. Pourtant, la figure 1.20 montre qu'on peut délibérément peupler un niveau plutôt que l'autre ; il suffit pour cela de choisir le signe de la dérive de fréquence de l'impulsion :

- si l'on utilise une dérive de fréquence positive, on parcourt la courbe du bas de gauche à droite et on transfère toute la population dans l'état $|1\rangle$ (on suit le chemin (a) de la figure)
- par contre, si on utilise une dérive de fréquence négative, on parcourt la courbe du haut de droite à gauche et on transfère toute la population dans l'état $|2\rangle$ (on suit le chemin (b) de la figure)

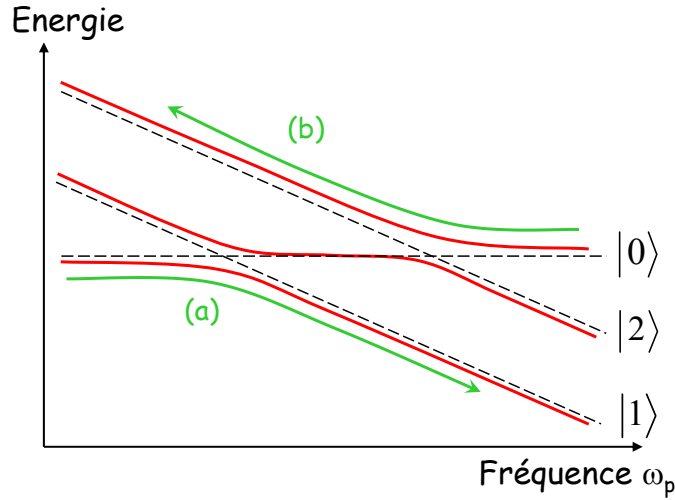


FIG. 1.20 : *Energies du système à quasi-deux niveaux couplé à un champ monochromatique de fréquence ω_p .*

Warren a réalisé une expérience sur ce principe dans des vapeurs de Sodium [48]. Il montre que pour des intensités laser assez faibles, des impulsions à dérive de fréquence positive et négative conduisent le système dans une superposition d'états entre tous les niveaux d'énergie. Pour des intensités plus fortes, au contraire, le signe de la dérive de fréquence détermine si la population est transférée essentiellement vers le niveau $|1\rangle$ ou vers le niveau $|2\rangle$.

1.3.3 Configuration Λ ... et retour aux échelles

Nous nous intéressons maintenant à des systèmes à trois niveaux en configuration Λ . Une technique de contrôle cohérent originale a été mise au point dans ces systèmes : il s'agit du STIRAP (Stimulated Raman Adiabatic Passage, en anglais, soit passage adiabatique par effet Raman Stimulé en français). Cette technique repose sur une excitation non-séquentielle du système à trois niveaux. Dans la section 1.3.3.1, nous décrivons le principe du STIRAP et quelques expériences qui ont été réalisées en utilisant ce principe. Notamment, nous verrons que cette technique peut être utilisée pour créer des états vibrationnels excités sur le niveau électronique fondamental. Il existe de nombreuses autres extensions et applications du STIRAP que nous ne décrivons pas dans ce manuscrit. Ces techniques sont répertoriées dans la référence [39], qui traite plus généralement des différentes techniques de passage adiabatique permettant un transfert efficace de population sous l'effet d'un champ laser.

1.3.3.1 Simulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP)

Principe du STIRAP et première expérience :

La technique du STIRAP a été introduite de façon théorique par Bergmann en 1989 [49]. Elle utilise à l'origine deux impulsions laser, appelées pompe (p) et Stokes (s) comme dans les expériences de Raman traditionnelles. La configuration utilisée est dite résonnante à deux

photons, c'est-à-dire que l'absorption d'un photon pompe et l'émission d'un photon Stokes conduit le système de l'état $|0\rangle$ à l'état $|2\rangle$. Cependant, ni la pompe ni le Stokes ne sont résonnants à un photon (voir figure 1.21).

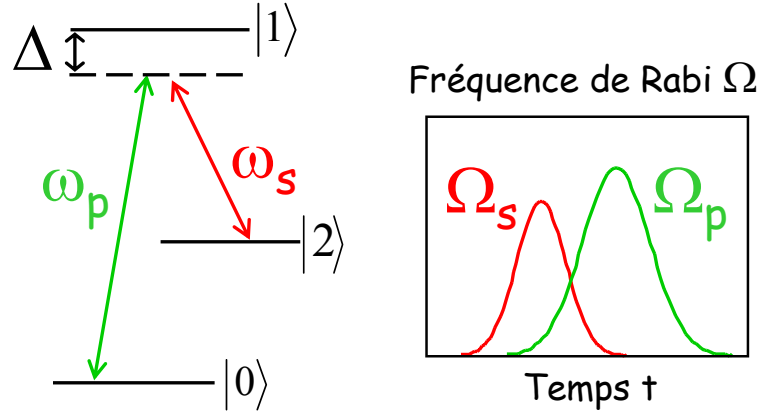


FIG. 1.21 : Niveaux d'énergie et impulsions mises en jeu pour une expérience de STIRAP.

Nous passons dans le référentiel tournant à l'aide de l'opérateur unitaire de changement de référentiel U_p :

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_p t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i(\omega_p - \omega_s)t} \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

Ecrivons le hamiltonien du système, dans le référentiel tournant et dans l'approximation de l'onde tournante :

$$\tilde{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Omega_p(t)}{2} & 0 \\ \frac{\Omega_p(t)}{2} & \Delta\omega(t) & \frac{\Omega_s(t)}{2} \\ 0 & \frac{\Omega_s(t)}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.88)$$

avec : $\Delta\omega(t) = \omega_{10} - \omega_p(t) = \omega_{23} - \omega_s(t)$. En posant :

$$\tan \theta(t) = \frac{\Omega_p(t)}{\Omega_s(t)} \quad (1.89)$$

il est facile de vérifier que le vecteur d'état $|\varphi(t)\rangle = \cos\theta(t) |0\rangle - \sin\theta(t) |2\rangle$ est un vecteur d'état propre du hamiltonien avec la valeur propre 0. Le principe du STIRAP est de réaliser un passage adiabatique en laissant le système dans cet état $|\varphi(t)\rangle$ tout au long de l'interaction. Cela est possible en utilisant les deux champs électriques pompe et stokes dont les enveloppes temporelles sont représentées sur la figure 1.21, à droite. Le champ Stokes doit arriver en premier, et les deux impulsions doivent se recouvrir partiellement. Les fréquences de Rabi doivent de plus

remplir la condition d'adiabaticité suivante [49] :

$$\frac{1}{2}\sqrt{\Omega_p^2 + \Omega_s^2} T \gg 1 \quad (1.90)$$

T représente le délai entre les deux impulsions ; il est supposé égal à la durée de chaque impulsion. On retrouve donc une condition de passage adiabatique assez similaire à celles établies pour le système à deux niveaux, ou les échelles à trois niveaux. Elle signifie entre autre que l'interaction entre les champs et le système peut être rapide, à condition que l'on dispose d'une énergie suffisante. Comme toutes les expériences de passage adiabatique, le STIRAP est une technique robuste : une fois la condition d'adiabaticité atteinte, le transfert de population reste très peu sensible aux différents paramètres des impulsions (durée, énergie...)

Théoriquement, le niveau $|1\rangle$ n'est jamais peuplé tout au long de l'interaction. Cela est dû à la séquence contre-intuitive des impulsions (l'onde Stokes précède l'onde Pompe dans l'interaction). On a déjà obtenu un résultat similaire pour l'excitation non-séquentielle d'une échelle à trois niveaux. Plus généralement, on retrouvera souvent ce comportement dans les expériences utilisant des séquences d'impulsions contre-intuitives. Notons également qu'une analyse théorique plus complète de l'excitation d'un système à trois niveaux par une séquence de deux impulsions (dont le STIRAP est un cas particulier) a été réalisée par Vitanov [50].

La première expérience de STIRAP a aussi été réalisée dans le groupe de Bergmann, un an plus tard. Le système étudié est un jet moléculaire de Na_2 [51]. Les états $|0\rangle$ et $|2\rangle$ représentent deux niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental, tandis que l'état $|1\rangle$ est un niveau électronique excité. Les champs pompe et Stokes sont issus de lasers continus. La dépendance temporelle est obtenue grâce au déplacement des molécules de Na_2 dans les faisceaux. Les auteurs parviennent ainsi à transférer la population de l'état $|0\rangle$ vers l'état $|2\rangle$, avec une efficacité proche de 100%. Ils étudient aussi l'influence du délai entre les deux impulsions, et de leur écart à la résonance.

Applications à d'autres systèmes :

La technique de STIRAP est très générale et peut être appliquée à de nombreux systèmes. Citons ici quelques unes des expériences, proposées ou réalisées, utilisant ce principe.

Applications en physique du solide : Une solution utilisant le STIRAP a été proposée en physique du solide pour transférer un électron d'une boîte quantique vers une autre boîte quantique voisine, couplée à la première [52]. Le transfert serait réalisé via un niveau excitonique (voir figure 1.22). Les calculs montrent que des impulsions pompe et Stokes de durée $\approx 10\text{ps}$ permettraient un transfert de population complet d'une boîte à une autre. Le niveau intermédiaire resterait très peu peuplé durant toute l'interaction.

Application en physique moléculaire : Comme dans la première expérience de Bergmann, le STIRAP peut être utilisé pour créer des états vibrationnels excités dans l'état électronique fondamental. Le résultat obtenu est donc assez similaire à celui d'une expérience d'ascension

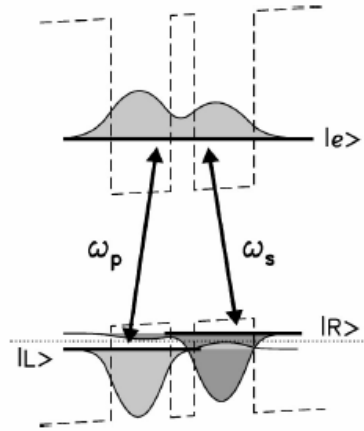


FIG. 1.22 : Niveaux d'énergie et impulsions mises en jeu pour une expérience de STIRAP dans des boîtes quantiques. La courbe est tirée de la référence [52].

vibrationnelle (lorsque celle-ci ne conduit pas à une dissociation). Par conséquent, nous allons décrire ces expériences un peu plus en détail.

Un premier exemple intéressant est l'expérience proposée par Aubanel et Bandrauk, dans H_2^+ [53]. Son principe est schématisé sur la figure 1.23 : il s'agit de faire passer le système du niveau vibrationnel $\nu = 2$ au niveau $\nu = 14$ de l'état électronique fondamental, en utilisant le couplage des impulsions pompe et Stokes avec un état électronique excité.

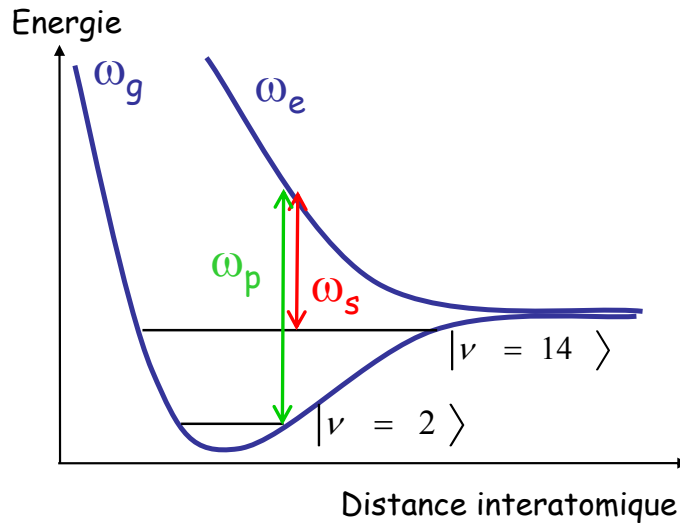


FIG. 1.23 : Niveaux d'énergie et impulsions mises en jeu pour l'expérience proposée par Aubanel et Bandrauk dans H_2^+ [53]. Le but de l'expérience est de faire passer la molécule dans le niveau vibrationnel $\nu = 14$ de l'état électronique fondamental.

Les calculs montrent que ce transfert de population peut être efficace pourvu que les impulsions mises en jeu soient suffisamment intenses. Les auteurs expliquent aussi pourquoi l'efficacité du transfert est plus élevée lorsque l'impulsion Stokes précède l'impulsion pompe. Pour com-

prendre cela, il faut tracer les énergies potentielles de la molécule habillée par les différents modes des champ Stokes et pompe. Plus précisément, trois états sont mis en jeu :

- l'état électronique fondamental habillé avec N_p photons pompe et N_s photons Stokes. L'énergie correspondante s'écrit : $E_0(r) = \hbar(\omega_g(r) + N_p\omega_p + N_s\omega_s)$, où $\hbar\omega_g(r)$ représente l'énergie potentielle de la molécule dans l'état électronique fondamental.
- l'état électronique excité habillé avec $N_p - 1$ photons pompe et N_s photons Stokes. L'énergie correspondante s'écrit : $E_1(r) = \hbar(\omega_e(r) + (N_p - 1)\omega_p + N_s\omega_s)$, où $\hbar\omega_e(r)$ représente l'énergie potentielle de la molécule dans l'état électronique excité.
- l'état électronique fondamental habillé avec $N_p - 1$ photons pompe et $N_s + 1$ photons Stokes. L'énergie correspondante s'écrit : $E_2(r) = \hbar(\omega_g(r) + (N_p - 1)\omega_p + (N_s + 1)\omega_s)$

Ces énergies sont représentées en pointillés sur la figure 1.24 (on a choisi comme origine des énergies celle de N_p photons pompe ajoutés à N_s photons Stokes). Il faut maintenant tenir compte des couplages de la molécule avec les champs pompe et Stokes. Les énergies du système couplé sont représentées en traits continus. Chacun des champs permet d'éviter un croisement des niveaux d'énergies. Le principe de l'expérience de STIRAP proposée ici est de parcourir la surface d'énergie intermédiaire de la gauche vers la droite (le chemin parcouru est représenté par des tirets sur la figure). L'impulsion Stokes arrive en premier. Elle permet d'ouvrir le deuxième croisement (à droite, sur la figure). L'impulsion de pompe arrive ensuite, et ouvre le premier croisement. La population est alors transférée vers l'état électronique excité, et on commence à se déplacer sur la surface de potentiel. Comme le deuxième croisement est déjà ouvert, le système repasse très vite dans l'état électronique fondamental. Il rejoint alors le niveau vibrationnel $\nu = 14$. Ensuite, on parcourt la surface de potentiel dans l'autre sens. Quand on rejoint le point de croisement avec le niveau électronique excité, il faut que l'onde Stokes soit nulle. Le système reste alors dans l'état fondamental, et oscille sur la surface de potentiel. On réussit de cette façon à faire passer toute la population sur l'état vibrationnel $\nu = 14$.

Une expérience de ce type a été réalisée par Bergmann *et al.* dans NO [54]. Le principe est le même que dans l'expérience proposée par Bandrauk, seuls les niveaux vibrationnels mis en jeu changent. Ici, les auteurs démontrent un transfert de population complet du niveau vibrationnel fondamental vers le niveau $\nu = 6$.

1.3.3.2 Variantes du STIRAP dans des échelles électroniques

En 1998, Suominen *et al.* proposent une technique dérivée du STIRAP pour peupler le niveau vibrationnel fondamental d'un état électronique excité [55]. La configuration utilisée est celle d'une échelle électronique à trois niveaux, dont on veut peupler le niveau supérieur. La technique proposée se nomme APLIP, pour «Adiabatic Passage by Light Induced Potential». Elle repose sur le transport adiabatique du paquet d'onde par des potentiels induits par la lumière. Ce qui est spectaculaire dans cette expérience est que le paquet d'onde reste dans un niveau vibrationnel fondamental durant toute l'interaction. Comme le STIRAP, cette technique utilise

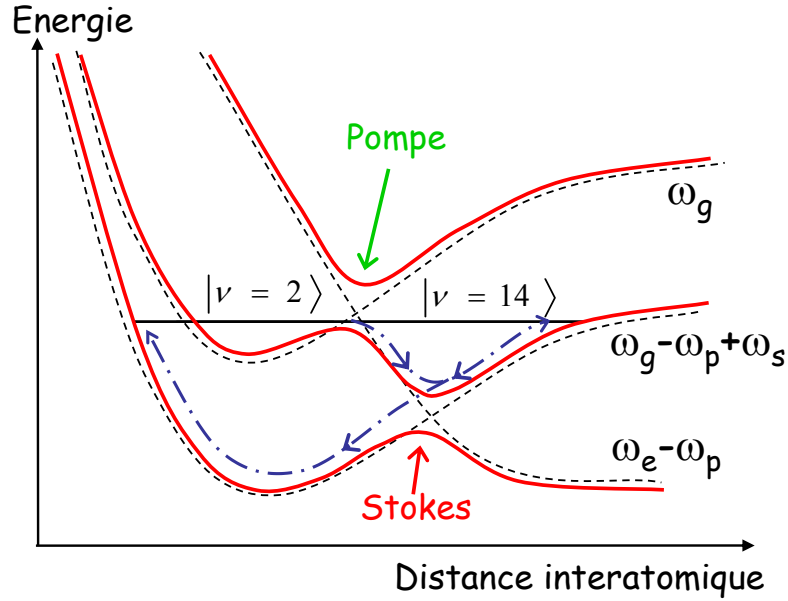


FIG. 1.24 : *Energies potentielles d'une molécule habillée par les photons Stokes et Pompe. Les trois niveaux représentés ici sont utilisés dans l'expérience de STIRAP proposée par Aubanel et Bandrauk [53]. Voir le corps du texte pour plus de détails.*

une séquence d'impulsions contre-intuitive. Elle présente les mêmes avantages que l'ensemble des expériences de passage adiabatique : elle est très efficace et peu sensible aux paramètres des faisceaux utilisés. De plus, comme le STIRAP, elle ne place aucune population dans l'état intermédiaire.

1.4 Ascension cohérente dans une échelle anharmonique à N niveaux

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'excitation d'une échelle anharmonique à l'aide d'une seule impulsion, qui est en général à dérive de fréquence. Comme dans les systèmes à 2 et 3 niveaux, nous faisons tout d'abord une analyse théorique de cette excitation. Nous calculons ensuite la population dans les différents niveaux de l'échelle, en fonction du temps, de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion. Nous recensons enfin quelques expériences d'ascension d'échelles anharmoniques.

1.4.1 Analyse théorique

Nous utilisons une nouvelle fois le modèle d'optique classique introduit dans le cas du système à deux niveaux (voir section 1.2.2.1). Nous nous plaçons dans le référentiel tournant à la fréquence du champ, supposé monochromatique. Pour cela, nous utilisons l'opérateur unitaire

de changement de référentiel U_p :

$$U_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_p t} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & e^{-(N-1)i\omega_p t} \end{pmatrix} \quad (1.91)$$

Dans l'approximation de l'onde tournante, le hamiltonien $\tilde{H}$ s'écrit :

$$\tilde{H} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{\Omega_1}{2} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\Omega_1}{2} & \Delta\omega_1 & \frac{\Omega_2}{2} & \ddots & \vdots \\ 0 & \frac{\Omega_2}{2} & \Delta\omega_2 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \frac{\Omega_{N-1}}{2} \\ 0 & \dots & 0 & \frac{\Omega_{N-1}}{2} & \Delta\omega_{N-1} \end{pmatrix} \quad (1.92)$$

avec, pour l'oscillateur faiblement anharmonique :

$$\Omega_n = \sqrt{n} \frac{\mu E(t)}{\hbar} \quad \text{et} \quad \Delta\omega_n = \omega_{n0} - n\omega_p \quad (1.93)$$

μ représente le dipôle de la première transition et $E(t)$ l'enveloppe du champ électrique. Pour calculer les énergies propres du système couplé, nous diagonalisons ce hamiltonien. Les résultats sont présentés sur la figure 1.25, pour une échelle à 6 niveaux d'énergie.

Comme pour le système à trois niveaux, on peut théoriquement transférer toute la population vers l'état d'énergie la plus grande en utilisant une impulsion à dérive de fréquence positive ou négative. Pour une dérive de fréquence négative (qui correspond au sens «intuitif»), on réalise une succession de transitions à un photon, qui font passer le système dans tous les états de l'échelle avant d'arriver à l'état d'énergie la plus grande. Pour chaque transition à un photon, la condition d'adiabaticité est la même que pour le système à deux niveaux. Cependant, comme le dipôle de transition est de plus en plus grand à mesure que l'on grimpe l'échelle, c'est pour la première transition que la condition d'adiabaticité est la plus sévère (on peut d'ailleurs voir sur la figure 1.25 que c'est pour cette transition que les niveaux sont les plus resserrés). On peut aussi réaliser un passage adiabatique avec une impulsion de dérive de fréquence opposée. Cela revient à effectuer une seule transition à N-1 photons (5, dans le cas présent). Cette transition est très peu probable, et le critère d'adiabaticité extrêmement sévère.

1.4.2 Calcul de la population dans les différents niveaux de l'échelle, en fonction du temps, de l'énergie et de la dérive de fréquence

1.4.2.1 Quelques premiers résultats obtenus avec une échelle à six niveaux

Étudions tout d'abord l'exemple d'une échelle à six niveaux d'énergie. Nous essayerons de comprendre ce que deviennent les comportements observés dans la section précédente quand on augmente le nombre de niveaux de l'échelle. Nous verrons notamment comment le nombre de niveaux intervient dans les conditions de passage adiabatique.

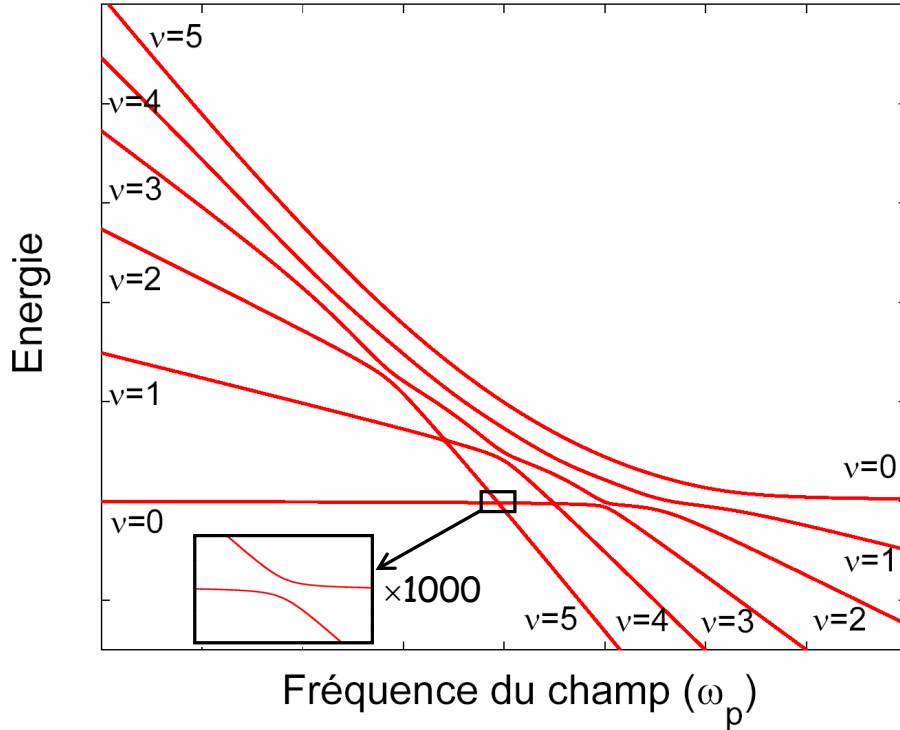


FIG. 1.25 : *Energies propres d'un système à 6 niveaux couplé à un champ monochromatique, en fonction de la fréquence du champ. L'anharmonicité de l'échelle est négative.*

Faible régime : Comme pour le système à trois niveaux, nous nous intéressons d'abord au régime d'excitation faible. Sauf mention contraire, toutes les simulations réalisées dans ce régime d'excitation utiliseront les paramètres suivants :

- La fréquence de la première transition sera de 1950 cm^{-1} . Le système présentera une anharmonicité $\alpha = -2.5\%$. Les fréquences de résonance des transitions suivantes seront donc de 1901 cm^{-1} , 1852 cm^{-1} , 1804 cm^{-1} et 1755 cm^{-1} .
- Le spectre de l'impulsion de pompe sera centré à 1900 cm^{-1} et présentera une largeur à mi-hauteur de 150 cm^{-1} . La dérive de fréquence sera précisée dans chaque simulation.
- Les temps de relaxation et de déphasage du système seront (respectivement) : $T_1 = 200 \text{ ps}$ et $T_2 = 160 \text{ ps}$. Ils seront identiques pour toutes les transitions.

L'anharmonicité choisie pour ces simulations sera donc suffisamment élevée pour que les niveaux supérieurs ne puissent pas être entièrement peuplés au cours de l'excitation.

Dans le cas du système à trois niveaux, nous avons montré des comportements très différents selon le signe de la dérive de fréquence de l'impulsion : pour une excitation non-séquentielle du système, la population dans le troisième niveau était quasiment nulle ; pour une excitation séquentielle, par contre, on observait une population significative qui oscillait avec la dérive de fréquence (voir figure 1.16). Qu'en est-il de l'échelle à 6 niveaux d'énergie ?

Pour répondre à cette question, calculons la population dans les différents niveaux en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. Nous choisissons une impulsion de surface π ,

qui est donc trop faible pour satisfaire les conditions d'adiabaticité. La figure 1.26 montre les résultats obtenus.

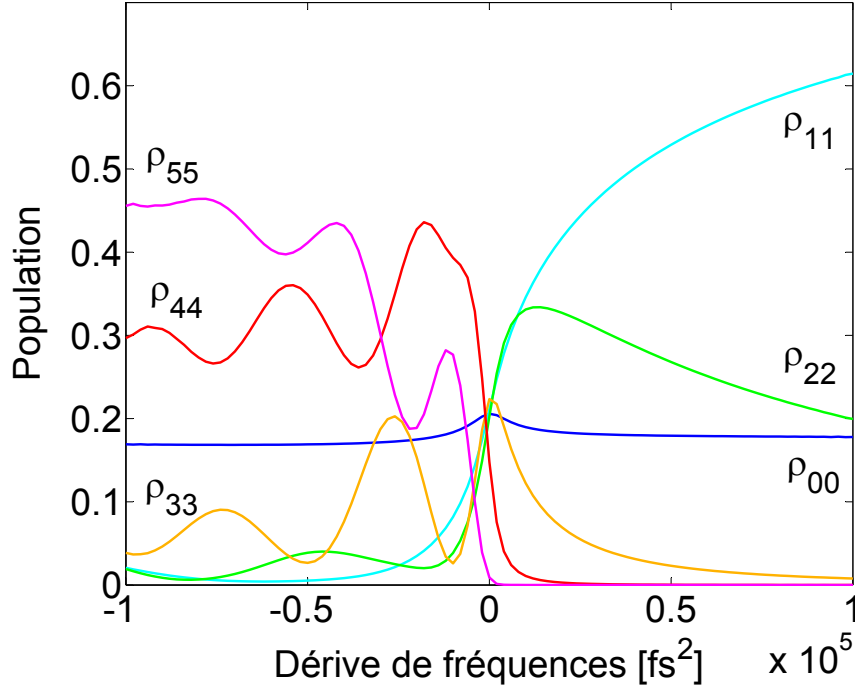


FIG. 1.26 : Populations dans les différents niveaux après l'excitation par une impulsion de surface π , et de dérive de fréquence variable.

Pour une impulsion à dérive de fréquence positive, les populations dans les niveaux les plus élevés décroissent quand la dérive de fréquence augmente. Les niveaux $|4\rangle$ et $|5\rangle$ ne sont quasiment pas peuplés. Comme dans le système à trois niveaux, une excitation de type non-séquentielle ne parvient donc pas à peupler les niveaux les plus élevés.

Pour une impulsion à dérive de fréquence négative (qui correspond à l'excitation séquentielle), le transfert de population vers les niveaux excités est plus efficace. On retrouve des oscillations en fonction de la dérive de fréquence, dont la période est de plus en plus courte à mesure que l'on grimpe l'échelle. Comme pour le système à trois niveaux, ces oscillations sont dues aux interférences entre tous les chemins quantiques menant à un même état. Cependant, plus le niveau est élevé et plus la situation est compliquée à décrire précisément. En effet, le nombre de chemins possibles pour arriver au niveau le plus élevé augmente de manière exponentielle avec le nombre de niveaux. Dans le cas de l'échelle à 6 niveaux, nous avons indiqué sur la figure 1.27 trois des 32 différents chemins possibles qui conduisent à l'excitation du niveau $|5\rangle$. Les chemins (a) et (b) sont ceux pour lesquels la différence de phase est la plus grande (la surface comprise entre ces deux chemins est maximale). L'interférence entre ces deux chemins doit donc être responsable de la plus haute fréquence de l'oscillation de ρ_{55} . Cependant, cette interférence n'a lieu que si la transition à 5 photons est possible. Il suffit de regarder la partie de la courbe correspondant à une dérive de fréquence positive pour voir que ce n'est pas le cas (la population

dans le niveau $|5\rangle$ est nulle). Seuls les niveaux $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ sont peuplés, ce qui signifie qu'on ne peut effectuer que des transitions à 1, 2 ou 3 photons.

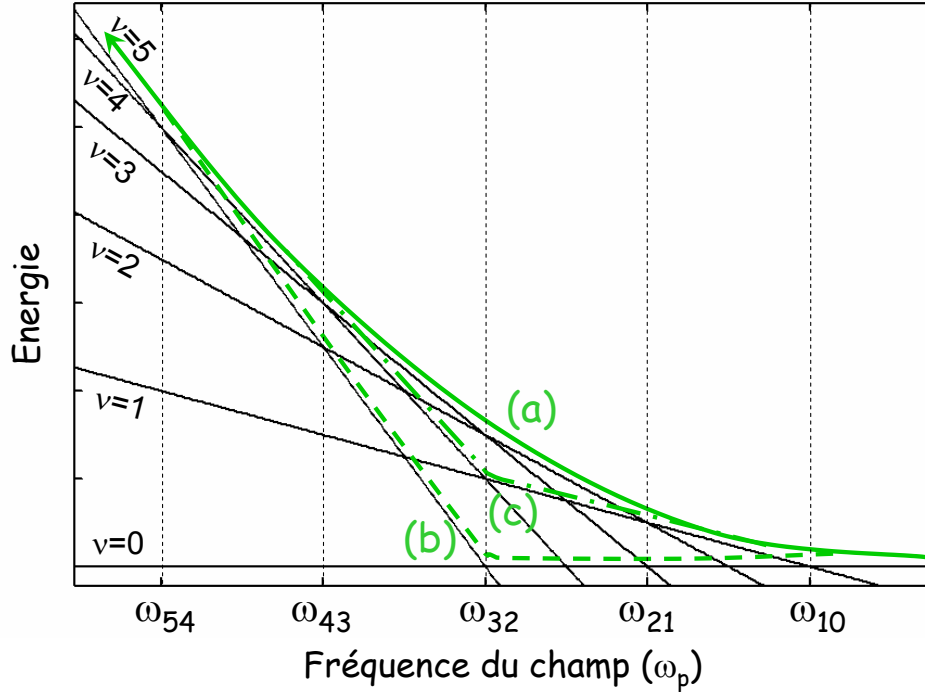


FIG. 1.27 : Trois des 32 différents chemins possibles pour l'excitation du niveau $|5\rangle$.

Pour prévoir la fréquence des oscillations, il faut donc faire l'inventaire de tous les chemins possibles ne faisant intervenir que des transitions à 1, 2 ou 3 photons. Parmi tous ces chemins, on sélectionne ensuite ceux qui correspondent à la différence de phase la plus grande : leur interférence est à l'origine de la plus haute fréquence des oscillations. Le résultat apparaît sur la figure 1.28, pour chaque niveau d'énergie. Comme pour l'échelle à trois niveaux, la différence de phase maximale est identique pour les deux niveaux supérieurs. Elle diminue ensuite quand on considère des niveaux de plus faible énergie. Le fréquence des oscillations diminue donc avec le niveau d'énergie : c'est en effet ce que montre la figure 1.26.

Nous pouvons essayer de vérifier ces résultats de manière quantitative, en mesurant la fréquence des oscillations sur la figure 1.26. Pour la population ρ_{55} , la fréquence mesurée est intermédiaire entre les fréquences obtenues dans les deux situations de la figure 1.29. En réalité, la dernière transition à trois photons (celle qui fait passer de l'état $|2\rangle$ à l'état $|5\rangle$) est beaucoup moins probable que les trois autres, parce que le spectre de l'impulsion est largement décalé vers les transitions situées au bas de l'échelle. Cela explique que les oscillations soient gouvernées par les interférences des chemins représentés sur la figure 1.29 plutôt que par ceux représentés sur la figure 1.28.

Comment ces oscillations varient-elles quand on change l'énergie de l'impulsion excitatrice ? *A priori*, lorsque l'énergie de l'impulsion augmente, les transitions à 3, 4 ou 5 photons deviennent de plus en plus probables. Il est donc plus facile de trouver deux chemins d'excitation

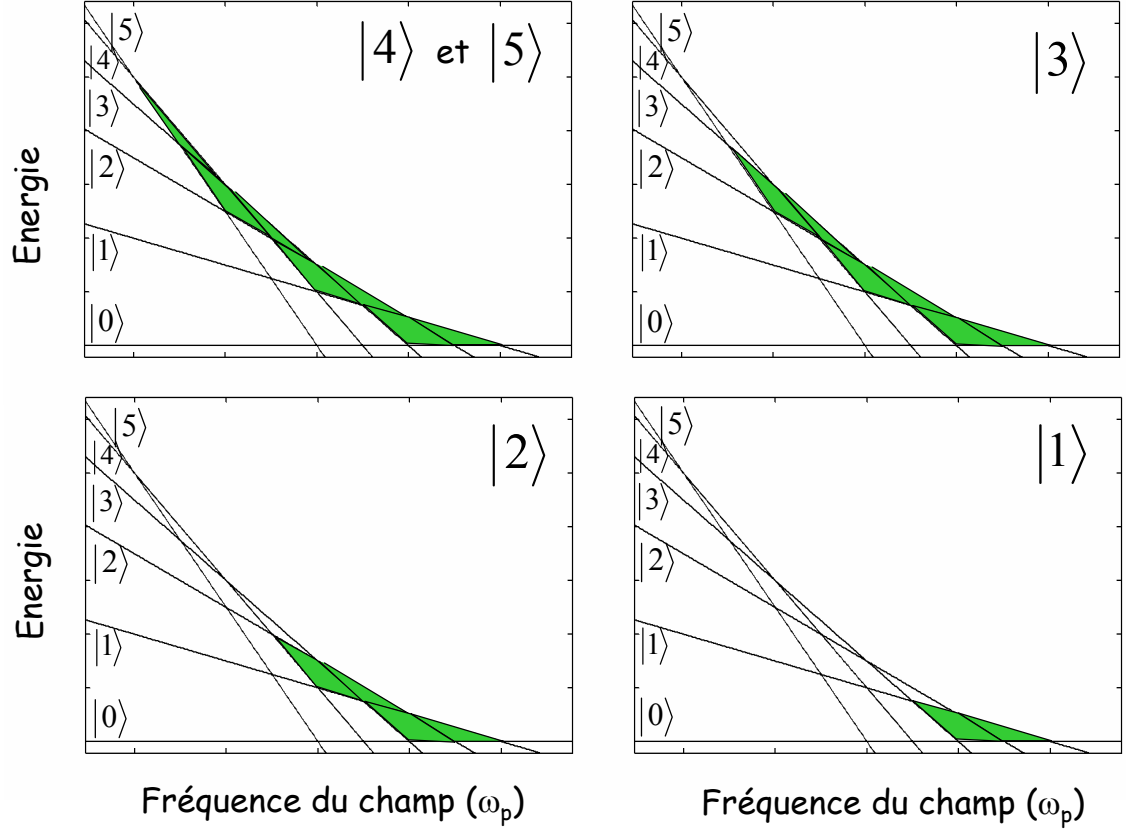


FIG. 1.28 : Différences de phase maximales intervenant dans le calcul des populations de chaque niveau. Les chemins considérés sont ceux qui délimitent les surfaces colorées. On se limite à des transitions à 1, 2 ou 3 photons, pour chacun des états.

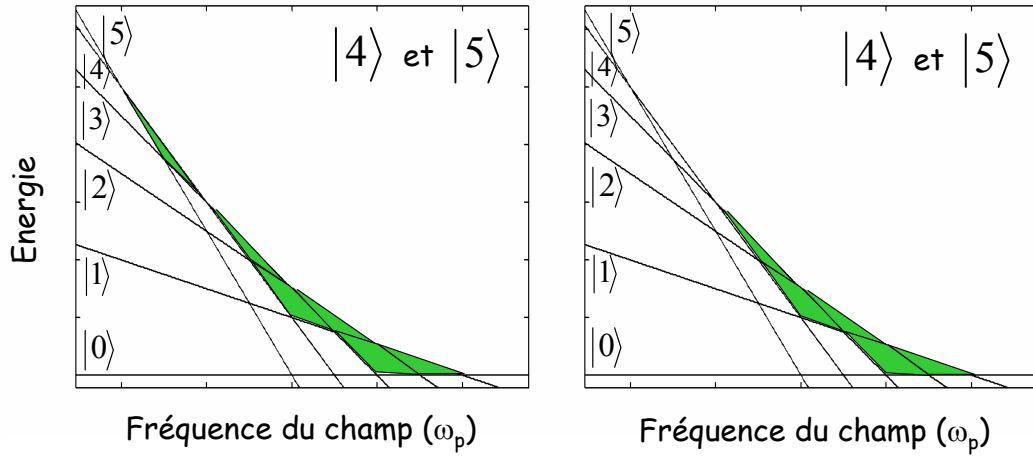


FIG. 1.29 : Les deux situations d'interférences à l'origine des oscillations de la population ρ_{55} (dans la figure 1.26).

correspondant à une différence de phase très grande. On s'attend donc à voir la fréquence des oscillations augmenter. C'est en effet ce que montre la figure 1.30, où on a tracé l'évolution de la population dans le niveau $|5\rangle$ en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion, pour différentes énergies. Par contre, on s'attend à ce que les oscillations disparaissent si l'impulsion excitatrice est très énergétique : une fois le critère d'adiabaticité rempli, seul le chemin séquentiel (ie le chemin (a) de la figure 1.27) est emprunté. Il n'y a plus d'interférence possible avec d'autres chemins.

La figure 1.30 montre aussi que la fréquence des oscillations diminue quand la dérive de fréquence augmente (en valeur absolue). L'éventail des transitions possibles est en effet alors plus faible, puisque la probabilité des transitions à 3 et 4 photons diminue très vite quand la dérive de fréquence de l'impulsion augmente.

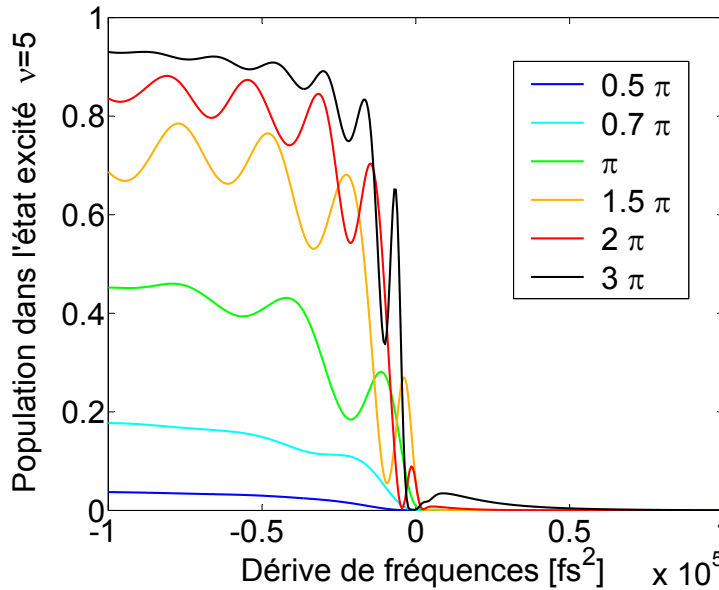


FIG. 1.30 : Population dans le niveau $\nu = 5$ après l'excitation par une impulsion de dérive de fréquence variable. Chaque courbe correspond à une impulsion d'énergie différente.

Fort régime : Etudions maintenant le cas du fort régime d'excitation. Sauf mention contraire, dans cette partie et jusqu'à la fin du chapitre les paramètres des simulations seront les suivants :

- L'anharmonicité du système sera $\alpha = -1.5\%$ (elle sera donc relativement proche de l'anharmonicité de la vibration du CO lié à l'hémoglobine). Les fréquences des transitions de l'échelle seront de 1950 cm^{-1} , 1921 cm^{-1} , 1891 cm^{-1} , 1862 cm^{-1} et 1833 cm^{-1} .
- Le spectre de l'impulsion de pompe sera centré à 1880 cm^{-1} et présentera une largeur à mi-hauteur de 200 cm^{-1} . Il recouvrira donc l'ensemble des transitions de l'échelle.
- Les temps de relaxation et de déphasage du système seront (respectivement) : $T_1 = 200\text{ ps}$ et $T_2 = 160\text{ ps}$. Ils seront identiques pour toutes les transitions.

La figure 1.31 montre l'évolution de la population dans l'état $|5\rangle$ en fonction de la dérive de fréquence et de l'énergie de l'impulsion excitatrice. Pour une impulsion à dérive de fréquence négative (c'est-à-dire correspondant à une excitation séquentielle du système), le transfert de population vers le niveau $|5\rangle$ est total dès que la dérive de fréquence de l'impulsion est supérieure à 20000 fs^2 (en valeur absolue) et que la surface est de l'ordre de 2π . La condition d'adiabaticité est donc comparable à celle de l'échelle à trois niveaux. L'énergie nécessaire pour le transfert complet reste assez faible, et indépendante de la dérive de fréquence de l'impulsion.

Pour une impulsion à dérive de fréquence positive (excitation non-séquentielle du système), une surface de 8π suffit tout juste à réaliser un transfert de population complet vers l'état $|5\rangle$. En réalisant une excitation séquentielle ($\varphi'' < 0$), on obtient la même efficacité avec une impulsion de surface 2π , c'est-à-dire avec une énergie 16 fois plus faible ! Par conséquent, l'excitation non-séquentielle est beaucoup moins efficace. De plus, comme pour le système à trois niveaux, la condition d'adiabaticité dépend alors de la dérive de fréquence de l'impulsion : plus la dérive de fréquence est grande et plus l'énergie garantissant le transfert de population complet est élevée.

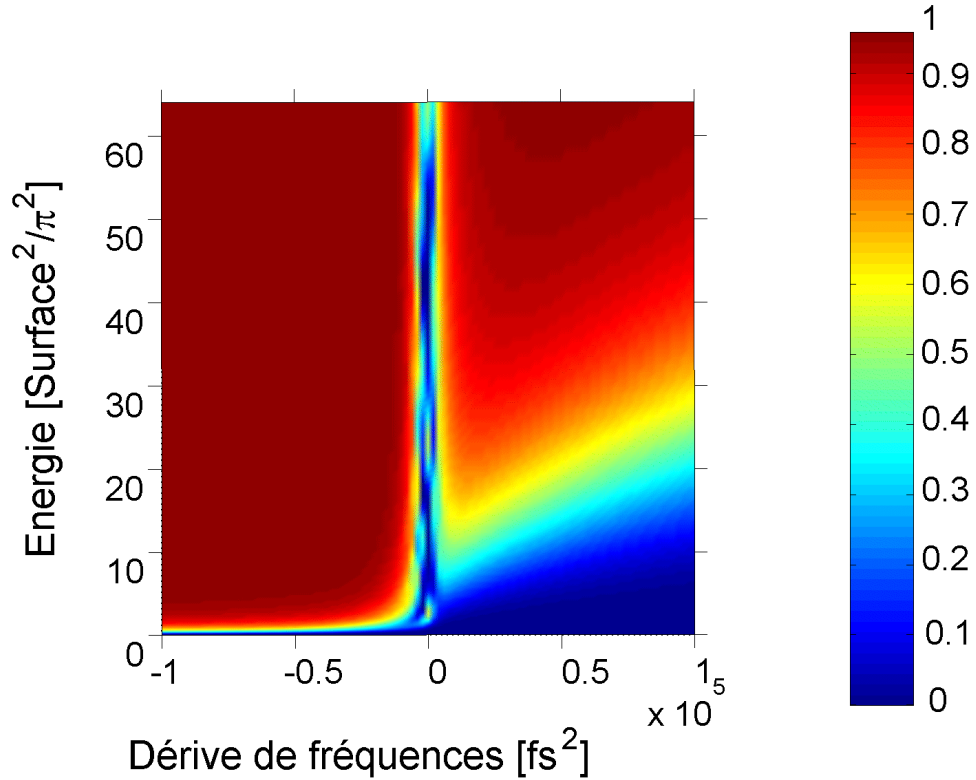


FIG. 1.31 : Populations dans le sixième niveau après l'excitation par une impulsion d'énergie et de dérive de fréquence variable.

Plaçons nous maintenant dans le régime adiabatique, et comparons les deux types d'excitation. La figure 1.32 montre les populations transitoires pour une impulsion à dérive de fréquence négative (figure du haut) et positive (figure du bas). Pour chaque courbe on a choisi

des paramètres garantissant un transfert de population complet vers l'état $|5\rangle$. Une impulsion à dérive de fréquence négative conduit à une excitation presque séquentielle de l'échelle (une excitation séquentielle idéale correspondrait à une population qui passe successivement dans tous les niveaux de l'échelle ; on obtient ce type de résultat seulement dans des échelles très anharmoniques). Ici, le système est toujours dans une superposition de 3 à 4 niveaux successifs au maximum. A l'inverse, une impulsion à dérive de fréquence positive conduit de manière transitoire à une superposition de l'ensemble des 6 niveaux d'énergie. Dans cette échelle, les deux types d'excitation aboutissent à des populations transitoires comparables dans les niveaux intermédiaires. Par conséquent, même si les durées de vie de ces niveaux sont courtes, on n'a aucun intérêt à utiliser une excitation non-séquentielle.

On peut remarquer que les courbes de la figure 1.32 présentent de légères oscillations, qui ont la même origine que les transitoires cohérents introduits dans le cas du système à deux niveaux. Notons que ces oscillations ont des amplitudes beaucoup plus grandes lorsque les impulsions excitatrices sont moins intenses (*i.e.* lorsqu'on est loin de remplir les critères d'adiabaticité).

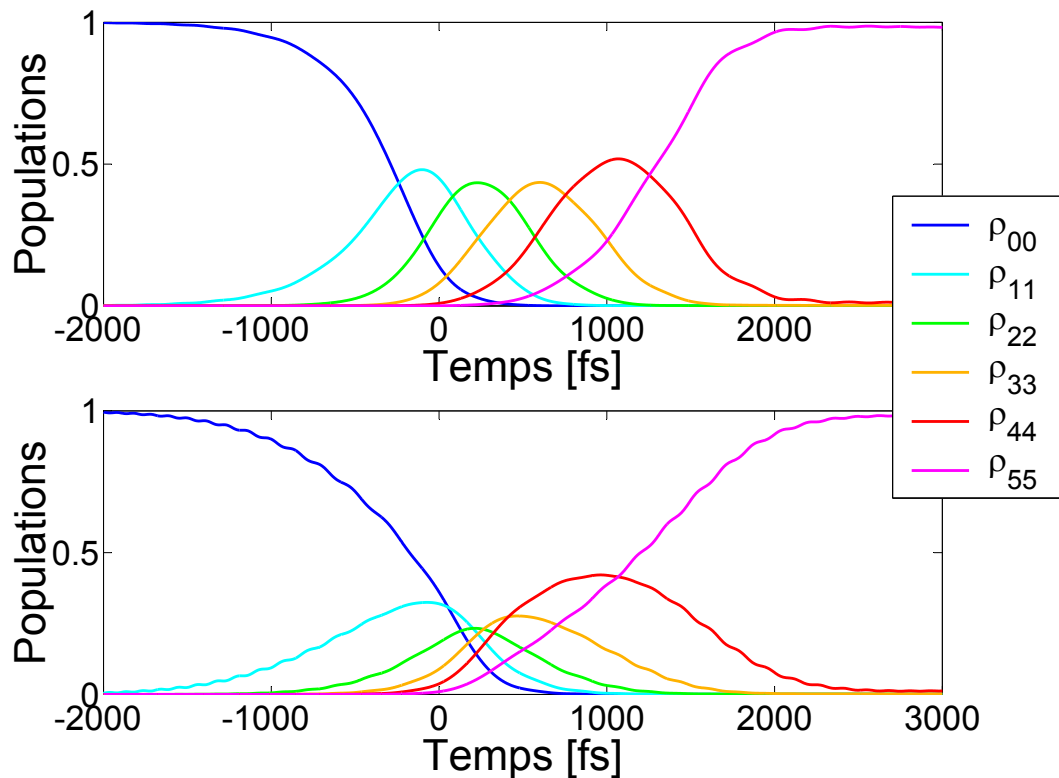


FIG. 1.32 : Evolution temporelle des populations dans les différents niveaux, au cours de l'excitation. Pour la figure du haut, l'impulsion excitatrice a une dérive de fréquence de -50000 fs^2 et une surface de 2.5π ; elle est centrée sur la première transition de l'échelle. La figure du bas correspond à une dérive de fréquence de $+50000 \text{ fs}^2$ et une surface de 8π . Elle est centrée sur la transition à 5 photons.

Étudions maintenant un dernier paramètre intéressant : la position du spectre de l'impulsion par rapport aux transitions de l'échelle. Plaçons-nous dans un régime proche du régime adiabatique, et calculons la population dans le dernier niveau de l'échelle en fonction de la fréquence centrale de l'impulsion. Nous choisissons ici une largeur spectrale de 150 cm^{-1} pour l'impulsion de pompe : le spectre ne recouvre donc pas l'ensemble des niveaux de l'échelle. Les résultats sont présentés sur la figure 1.33. Pour une dérive de fréquence négative, on pourrait s'attendre à ce que la population dans l'état $|5\rangle$ soit maximale lorsque le spectre recouvre au mieux l'ensemble des 5 transitions à un photon, c'est-à-dire lorsqu'il est centré sur la troisième de ces transitions (de fréquence σ_{32}). C'est en effet ce que l'on obtient pour des impulsions très peu intenses (de surfaces inférieures à $\pi/10$). Lorsque la surface est plus importante, en revanche, l'excitation est plus efficace si le spectre de l'impulsion est décalé vers la première transition (c'est ce que montre la courbe (a)). Pour comprendre cela, il faut se souvenir que notre système est un oscillateur faiblement anharmonique, dont les dipôles de transition augmentent avec le niveau d'énergie. Par conséquent, les transitions situées en haut de l'échelle saturent plus vite que les autres (la condition de passage adiabatique est plus facilement atteinte). A partir du moment où ces transitions commencent à saturer, on a intérêt à déplacer le spectre vers les transitions les plus basses pour accroître l'efficacité. De plus, lorsque le champ électrique est très intense, la fréquence de la première transition augmente (c'est ce que montre la figure 1.34). Cet effet vient donc accentuer le précédent.

Pour vérifier cette interprétation, refaisons le calcul de la courbe (a) en choisissant des dipôles de transition tous égaux. Dans ce cas, quelle que soit l'énergie de l'impulsion, la courbe obtenue est symétrique, et centrée sur la transition σ_{32} (*i.e.* la transition centrale de l'échelle). L'interprétation est donc confirmée.

Étudions maintenant le cas d'une dérive de fréquence positive. On s'attend à ce que la population dans l'état $|5\rangle$ soit maximale lorsque le spectre de l'impulsion est centré sur la transition à 5 photons (c'est-à-dire, à priori, sur la fréquence σ_{32}). C'est effectivement ce que l'on obtient pour une impulsion peu intense. Par contre, lorsque l'énergie de l'impulsion est importante, cette population maximale est obtenue pour une longueur d'onde décalée vers le rouge (voir la courbe (b)). La figure 1.34 permet là encore de trouver une interprétation. En effet, elle montre que lorsque le champ exciteur est très intense, la fréquence de la transition à 5 photons est décalée vers le rouge. Il faut donc décaler aussi le spectre du champ exciteur pour accroître l'efficacité... Encore une fois, ce décalage disparaît lorsque l'on choisit des dipôles de transitions tous identiques (la courbe (b) redevient alors symétrique et centrée sur la fréquence σ_{32}). Dans ce cas en effet, la transition à 5 photons est toujours centrée à la fréquence σ_{32} , quelle que soit l'énergie de l'impulsion.

1.4.2.2 Cas d'une échelle contenant un très grand nombre de niveaux.

Dans cette partie, on élimine la condition aux limites imposée par l'existence d'un niveau supérieur. On considère une échelle avec un très grand nombre de niveaux, dont le dernier niveau n'est jamais peuplé par l'excitation. Ce système est plus proche de la molécule de CO

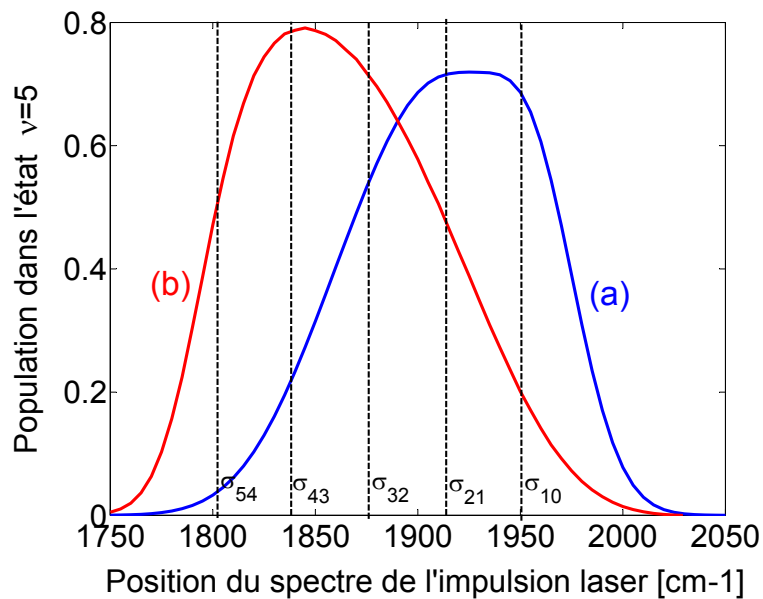


FIG. 1.33 : Populations dans le niveau $|5\rangle$ en fonction de la position du spectre de l'impulsion laser. La courbe (a) correspond à une impulsion de surface π et de dérive de fréquence -50000 fs^2 , tandis que la courbe (b) correspond à une impulsion de surface 5π et de dérive de fréquence $+50000 \text{ fs}^2$. L'anharmonicité de l'échelle est de -1.5% . La largeur à mi-hauteur du spectre de pompe est de 150 cm^{-1} : le spectre recouvre donc exactement les 5 transitions, schématisées par des barres verticales sur la figure.

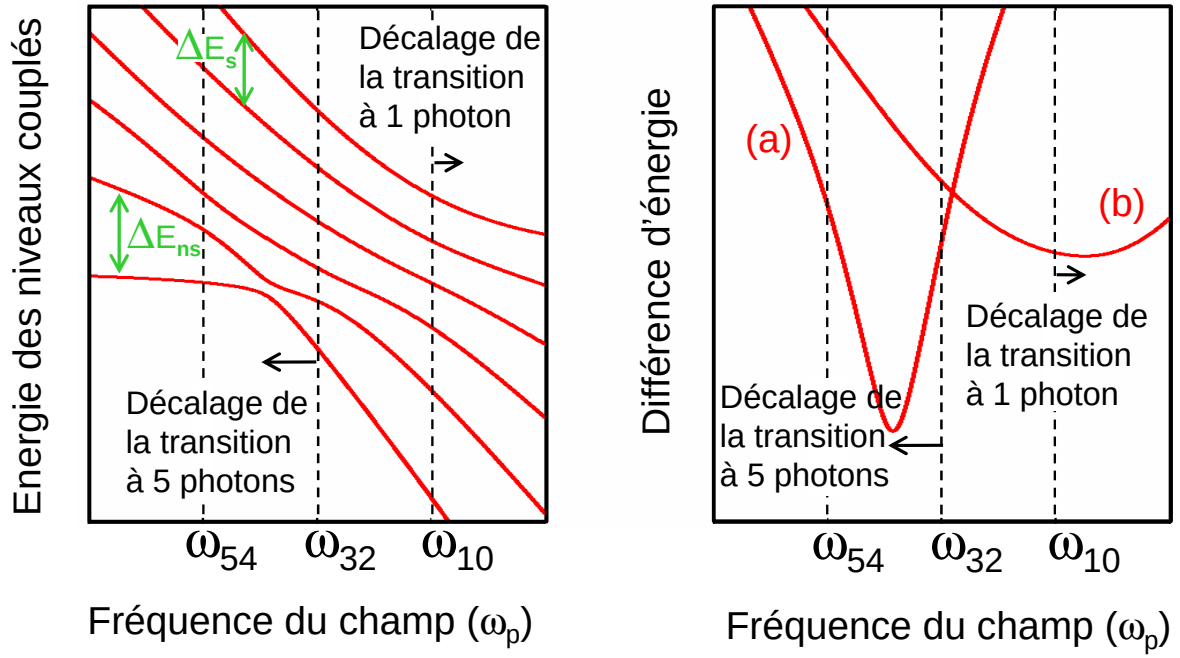


FIG. 1.34 : A gauche : position des niveaux d'énergie du système couplé au champ électrique lorsque la fréquence de Rabi est plus grande que l'écart de fréquence entre deux transitions successives de l'échelle. A droite : Différences d'énergie $\Delta E_{ns}(\omega_p)$ (a) et $\Delta E_s(\omega_p)$ (b) (ces différences sont définies sur la figure de gauche).

qu'on cherche à modéliser.

Comparaison des deux régimes d'excitation (intuitif et non-intuitif) On compare une nouvelle fois les excitations dans le sens intuitif et non-intuitif. La figure 1.35 montre les populations dans tous les niveaux de l'échelle en fonction de la surface de l'impulsion excitatrice, pour des impulsions à dérive de fréquence négative (en haut) et positive (en bas). Cette figure montre qu'une impulsion à dérive de fréquence négative permet de gravir l'échelle beaucoup plus efficacement qu'une impulsion à dérive de fréquence positive : par exemple, une impulsion de surface égale à 2π place le système dans une superposition des états $|11\rangle$, $|12\rangle$ et $|13\rangle$ si la dérive de fréquence est négative, et dans une superposition des états $|2\rangle$, $|3\rangle$ et $|4\rangle$ si la dérive de fréquence est positive.

Influence des temps T_1 et T_2 Etudions maintenant l'influence des termes de relaxation de la matrice densité. Pour cela, nous refaisons les calculs de la figure 1.35 en prenant en compte ces termes de relaxation. Nous choisissons une nouvelle fois des paramètres proches de ceux de la vibration du CO lié à l'hémoglobine : le temps de déphasage est de 1.6 ps pour toutes les transitions, le temps de vie du niveau $|1\rangle$ est de 24 ps, et ce temps de vie décroît en $1/n$ avec le niveau d'énergie considéré. Les résultats sont présentés sur la figure 1.36, qui montre que l'introduction des termes de relaxation diminue l'efficacité de l'excitation. Pour une excitation par une impulsion de surface 2π , le système se retrouve dans une superposition de tous les états $\nu \leq 12$, la population dans chacun des états étant comprise entre 5 et 10 %.

Influence de la dérive de fréquence Il reste à étudier l'influence de la dérive de fréquence de l'impulsion. La figure 1.37 montre la population dans tous les niveaux de l'échelle après excitation par une impulsion de surface π et de dérive de fréquence variable. La population dans chacun des niveaux $\nu \geq 6$ présente des oscillations en fonction de la dérive de fréquence, dont la période dépend assez peu du niveau considéré. Des calculs complémentaires montrent que cette période diminue si la surface de l'impulsion (ou sa largeur spectrale) augmente. On retrouve donc les mêmes comportements que pour l'échelle à 6 niveaux d'énergie. Si l'on refait le même calcul en choisissant des temps de relaxation plus courts et en observant le système à un délai plus long après l'excitation (de telle sorte que seuls les niveaux vibrationnels $\nu \leq 6$ soient peuplés, par exemple), on montre que les oscillations observées sur les niveaux très élevés se transmettent aux niveaux plus faibles, au cours de la relaxation. Il n'est donc pas exclu que ces oscillations soient observables dans notre expérience, même dans les niveaux les plus bas de l'échelle. Nous étudierons cet effet plus en détail dans le chapitre 3.

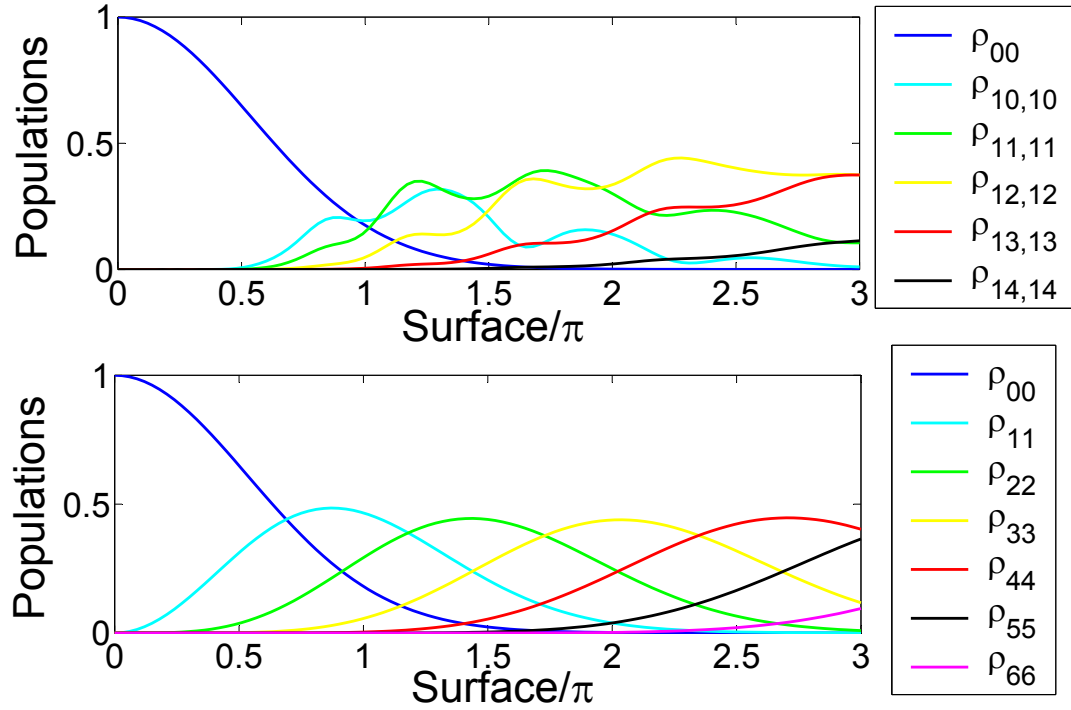


FIG. 1.35 : Populations dans les différents niveaux vibrationnels 4 ps après l'excitation par une impulsion d'énergie variable. La courbe du haut correspond à une dérive de fréquence négative de -50000 fs^2 . Par souci de clarté, on y a représenté seulement la population de l'état fondamental et des niveaux supérieurs $\nu \geq 8$. La courbe du bas correspond à une dérive de fréquence positive de $+50000 \text{ fs}^2$. On a représenté la population dans tous les niveaux peuplés à la fin de l'excitation. On considère ici une échelle de 14 niveaux d'énergie, et d'anharmonicité négative égale à -1.5% . Le spectre de l'impulsion est centré à 1880 cm^{-1} , et a une largeur à mi-hauteur de 200 cm^{-1} . Pour ce calcul, les temps T_1 et T_2 sont choisis longs devant la durée d'impulsions (ils sont égaux à 200 ps et 160 ps (resp)).

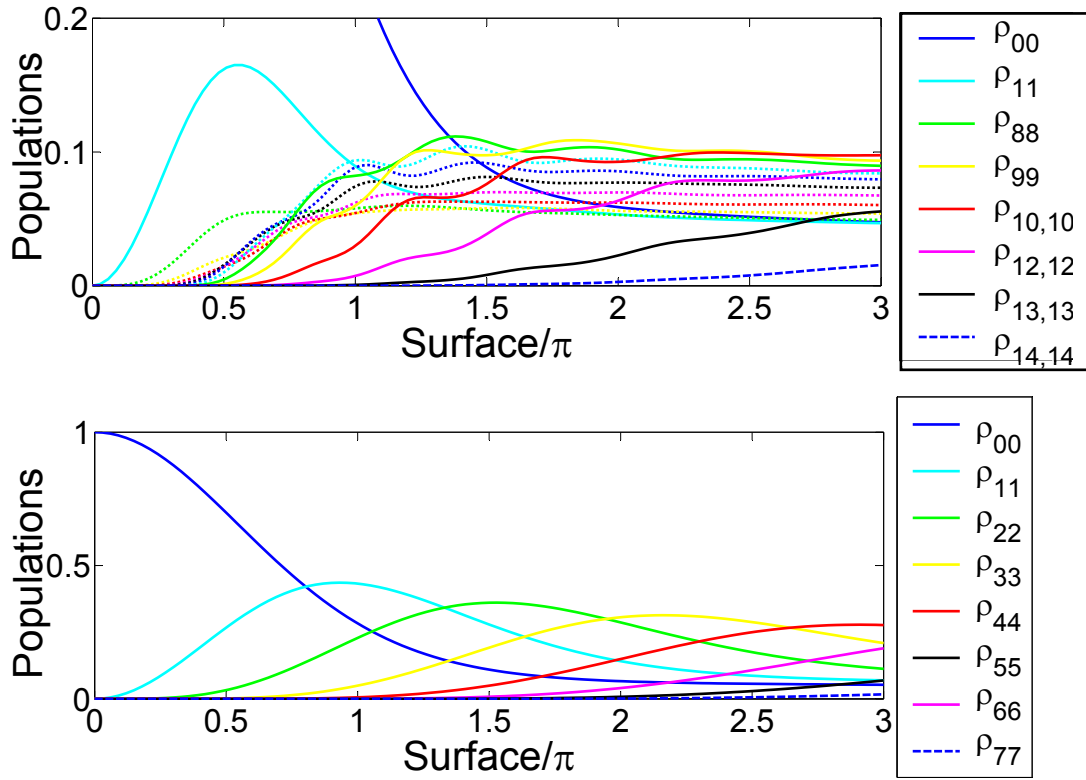


FIG. 1.36 : Populations dans les différents niveaux vibrationnels 4 ps après l'excitation par une impulsion d'énergie variable. Les conditions sont les mêmes que pour la figure 1.35; nous avons simplement rajouté les termes de relaxation de la matrice densité, en choisissant les valeurs des paramètres de la vibration du CO lié à l'hémoglobine : le temps de déphasage est de 1.6 ps pour toutes les transitions, le temps de vie du niveau $|1\rangle$ est de 24 ps, et ce temps de vie décroît en $1/n$ avec le niveau d'énergie considéré. Sur la figure du haut ($\varphi'' = -50000 \text{ fs}^2$), nous avons représenté en traits pointillés gris la population dans les états intermédiaires $2 \leq \nu \leq 9$. Nous montrons ainsi que l'introduction des termes de relaxation conduit à une superposition de tous les niveaux excités $\nu \leq 12$, la population dans chacun des niveaux étant comprise entre 5 et 10%.

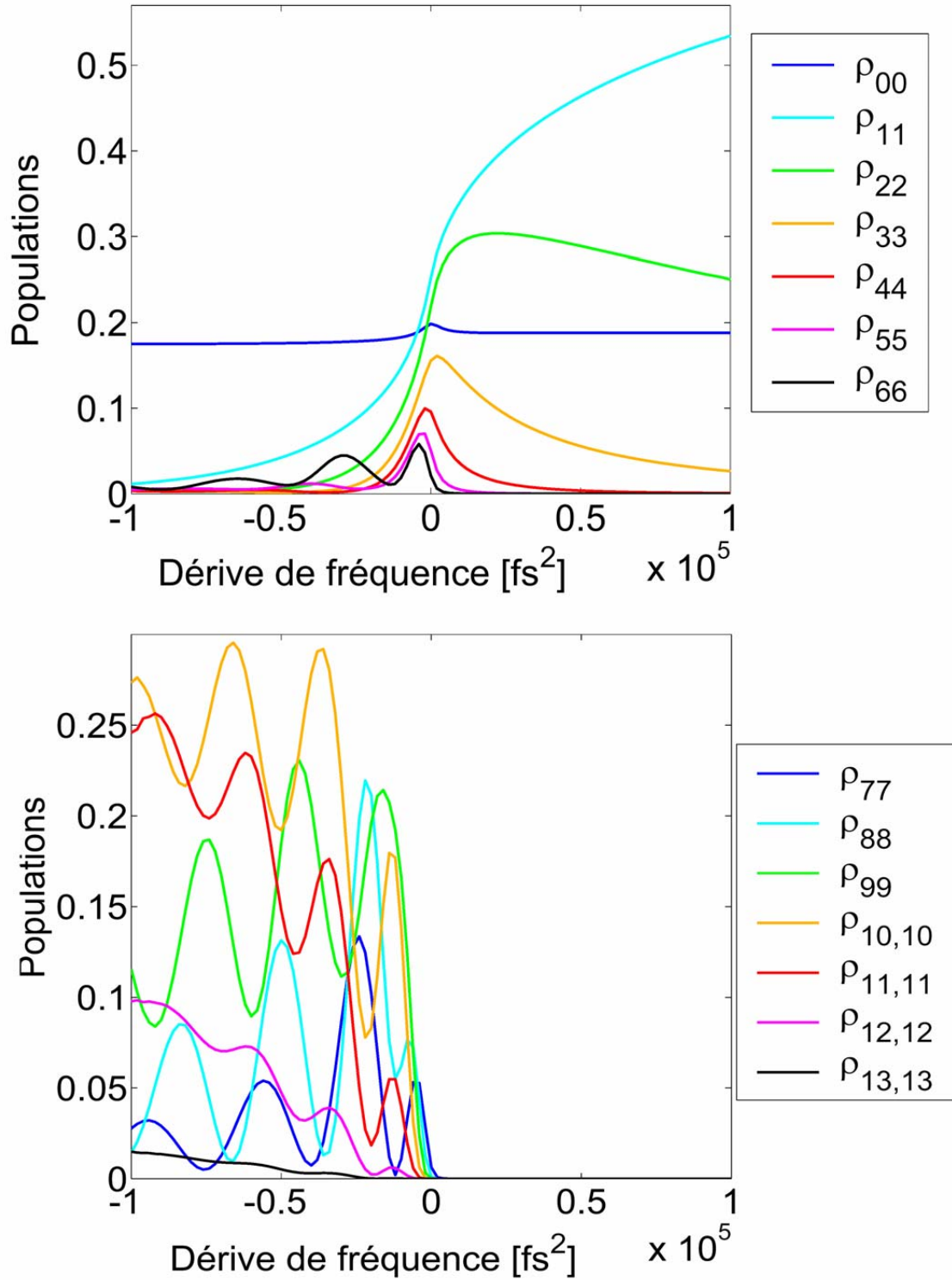


FIG. 1.37 : Populations dans les différents niveaux vibrationnels 7 ps après l'excitation par une impulsion de surface π , en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. L'échelle contient 14 niveaux : nous avons représenté la population des niveaux $\nu \leq 6$ sur la figure du haut, et celle des niveaux $\nu \geq 7$ sur la figure du bas. Les paramètres des simulations sont identiques à ceux de la figure 1.35.

1.4.3 Quelques expériences d'ascension d'échelles anharmoniques à N niveaux, $N > 3$

L'ascension d'échelle utilisée pour préparer des états de Rydberg circulaires En 1983, Hulet et Kleppner inventèrent une méthode originale pour préparer des états de Rydberg circulaires [56] (rappelons que ces états sont caractérisés par la relation $m = n - 1$, où n et m sont les nombres quantiques principaux et magnétiques). La méthode repose sur un passage adiabatique dans une échelle anharmonique contenant un très grand nombre de niveaux : les transitions effectuées sont de la forme $(n, m) \rightarrow (n + 1, m + 1)$. Le champ électrique responsable du passage adiabatique est dans le domaine des microondes. Il est continu et monochromatique. En effet, dans cette expérience de passage adiabatique, ce sont les fréquences des transitions qui varient. Elles sont balayées à l'aide d'un champ électrique haute tension, par effet Stark : l'expérience est donc un peu similaire à la première expérience de passage adiabatique réalisée par Loy [43]. Hulet et Kleppner démontrèrent ainsi l'ascension de l'échelle depuis le niveau $m=2$ jusqu'au niveau $m=18$, dans des atomes de lithium. L'efficacité était proche de 100%. Cette technique est toujours utilisée aujourd'hui dans la préparation des états de Rydberg circulaires, avec quelques raffinements ou quelques variantes ; par exemple l'ajout d'un champ magnétique permet d'exciter le niveau $(n=52, m=51)$ dans des atomes de Rubidium [57], ce qui représente l'ascension de 49 transitions successives !

Création de niveaux vibrationnels excités avec des impulsions limitées par transformée de Fourier Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement aux vibrations moléculaires. Dès 1990, Corkum *et al.* proposent d'utiliser une impulsion à dérive de fréquence pour gravir efficacement l'échelle vibrationnelle d'une molécule [2]. Leurs calculs montrent que des intensités d'impulsion de l'ordre de 10^{12} W/cm² permettent de gravir l'échelle vibrationnelle de la molécule de HF jusqu'à des niveaux très élevés, qui sont dissociatifs. Des efficacités de dissociation de l'ordre de 50 % sont attendues. Par une démarche théorique similaire, Guérin montre que l'on peut obtenir une efficacité de dissociation de 96 % (également pour une molécule de HF) à condition de bénéficier d'une impulsion étirée de durée 2.3 ps et d'intensité 10^{13} W/cm² [58].

Pour des raisons technologiques évidentes, les premières expériences sont réalisées avec des lasers à spectres relativement étroits, et sans dérive de fréquence. Par exemple, l'absorption multiphotonique d'un laser infrarouge étroit spectralement a permis la dissociation d'un atome de Fluor dans une molécule de SF₆ [59]. D'autres expériences ont aussi permis de peupler des niveaux vibrationnels excités. Ces expériences donnent des informations très utiles sur la forme de la surface de potentiel dans l'état électronique fondamental ; elles fournissent aussi des mesures des temps de vie et des temps de déphasage des différents niveaux vibrationnels excités. On peut citer par exemple l'expérience de Bloembergen *et al.*, dans laquelle un laser à CO₂ impulsif est utilisé pour exciter les vibrations de la molécule de OCS [60]. La détection est basée sur un montage de Diffusion Raman AntiStokes Cohérente (DRASC, ou CARS en

anglais) : les auteurs mesurent ainsi le spectre vibrationnel de manière très précise. De cette façon, ils mettent en évidence la présence d'une population sur le quatrième niveau excité. Ils mesurent l'anharmonicité de la vibration, ainsi que les temps de relaxation des niveaux excités.

Une autre expérience intéressante est réalisée en 1995 par Heilweil *et al.* [5]. Les auteurs excitent la vibration du CO dans une molécule $W(CO)_6$, en phase liquide. Ils réalisent une expérience pompe-sonde résolue spectralement, sur le même principe que celle présentée dans ce manuscrit. La pompe est alors une impulsion infrarouge de durée 2 ps dont le spectre est accordable. Sa largeur spectrale est de 8 cm^{-1} , ce qui est à peine plus large que la raie d'absorption de la première transition (5 cm^{-1}). L'anharmonicité de la vibration excitée étant de 15 cm^{-1} , l'impulsion de pompe ne peut couvrir qu'une seule transition vibrationnelle. L'expérience consiste à mesurer la population dans l'échelle vibrationnelle en fonction de la position du spectre de pompe. Les auteurs parviennent notamment à peupler le troisième niveau excité. En faisant varier le délai pompe-sonde et la fréquence des impulsions de pompe, ils mesurent les temps de relaxation des trois niveaux excités, qui sont de 140 ps, 75 ps et 30 ps pour les niveaux $\nu = 1$, $\nu = 2$ et $\nu = 3$ (respectivement). Ils observent aussi une décroissance beaucoup plus rapide attribuée à la relaxation vers un mode Raman actif.

Première expérience d'ascension vibrationnelle utilisant une impulsion à dérive de fréquence Heilweil *et al.* réalisent en 1998 la première expérience d'ascension vibrationnelle utilisant une impulsion à dérive de fréquence [6]. Le système étudié et la détection sont identiques à ceux de l'expérience précédente. L'expérience est réalisée à un délai pompe-sonde de 40 ps, ce qui garantit que seuls les niveaux $\nu \leq 2$ sont peuplés. Les auteurs montrent alors que la population dans le niveau 2 est plus élevée si la dérive de fréquence est négative que si elle est positive. Les spectres mesurés pour une dérive de fréquence nulle restent cependant difficiles à interpréter.

Expériences dans NO, en phase gazeuse Parallèlement à ces expériences menées en phase liquide, le groupe de Noordam étudie les vibrations de la molécule de NO en phase gazeuse. Les temps de relaxation dans les gaz sont plusieurs ordres de grandeur plus longs que dans les liquides. Cela permet d'utiliser des impulsions relativement longues (dont la durée est de l'ordre de la nanoseconde ou même de la microseconde) tout en restant dans le régime cohérent. Noordam *et al.* tirent parti de cet avantage lors d'une première expérience, réalisée en 1997 [3]. L'impulsion infrarouge utilisée pour l'ascension vibrationnelle est alors issue d'un laser à électrons libres. Elle a une durée de $5.5\text{ }\mu\text{s}$, et est constituée de 130 micro-impulsions identiques, séparées de 1 ns environ. Chaque micro-impulsion dure 150 fs, et est limitée par transformée de Fourier. La largeur spectrale correspondante permet de couvrir les 5 premières transitions vibrationnelles du NO. Cette méthode d'excitation revient en quelque sorte à une impulsion à dérive de fréquence, puisque le système peut «choisir» dans chaque micro-impulsion la fréquence qu'il lui faut pour effectuer la transition suivante. Encore une fois, cela n'est possible que parce le système est en phase gazeuse et présente des temps de relaxation très longs.

Cette expérience utilise une détection d'une sensibilité remarquable, basée sur une technique de REMPI (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization), qui permet de mesurer les populations sur chaque niveau rovibrationnel de l'état électronique fondamental. La population minimale détectée par ce système est de $5 \cdot 10^{-7}$. Après excitation du système par la séquence de micro-impulsions, une population sur le niveau $\nu = 5$ est détectée. L'efficacité moyenne d'excitation est de 17% pour les 4 dernières transitions, et de 0.5% seulement pour la première (en effet, pour optimiser la population dans l'état 5, le spectre n'est pas centré sur la première transition mais il est décalé vers le rouge).

Un an plus tard, Noordam *et al.* répètent l'expérience en utilisant une seule impulsion ultracourte (370 fs), à dérive de fréquence [4]. Le spectre couvre cette fois seulement 3 transitions de l'échelle. Les auteurs mesurent une population dans l'état $\nu = 3$, qui varie avec la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice (voir figure 1.38) : conformément aux calculs développés précédemment, une impulsion à dérive de fréquence négative (correspondant à une excitation non-séquentielle du système) conduit à une ascension vibrationnelle beaucoup plus efficace qu'une impulsion à dérive de fréquence positive. On remarque toutefois une diminution de l'efficacité pour des impulsion de dérive de fréquence $\varphi'' \leq -2 \cdot 10^{-25} \text{ s}^2$. Elle est attribuée à des interférences entre plusieurs chemins quantiques utilisant des niveaux rotationnels intermédiaires différents. Cette interprétation est discutée en détail dans la référence [61].

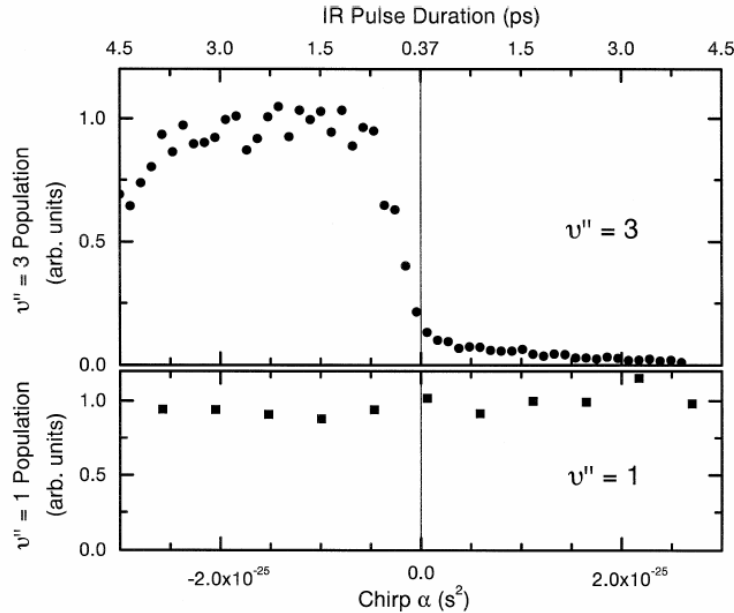


FIG. 1.38 : Résultat d'une expérience réalisée par Noordam *et al.* [4]. Population dans les niveaux $\nu = 3$ et $\nu = 1$ en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion.

CO sur des surfaces Plus récemment, Wolf *et al.* étudient la vibration d'une molécule de CO adsorbée sur une surface de Ruthenium Ru(001) [62,63]. Ils réussissent notamment à placer 5% de la population totale sur le deuxième niveau vibrationnel excité.

Expériences d’ascension vibrationnelle conduisant à une dissociation La première expérience d’ascension vibrationnelle conduisant à une dissociation est réalisée dans le groupe de Motzkus [7, 8]. Les auteurs excitent la vibration du CO dans des molécules de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, en phase gazeuse. L’expérience consiste en l’illumination d’une cellule de gaz pendant quelques minutes avec des impulsions infrarouges intenses, ultracourtes, larges spectralement, et à dérive de fréquence. Après cette illumination, une partie des molécules sont dissociées (quelques pourcents). En faisant varier le taux de répétition du laser ainsi que l’énergie par impulsion, les auteurs déterminent que pour chaque molécule dissociée une seule impulsion est utilisée, et que la probabilité de dissociation est proportionnelle à l’énergie de l’impulsion à la puissance 7 ou 8. Le processus responsable de la dissociation est donc une ascension vibrationnelle jusqu’au septième ou huitième niveau excité. Ils mesurent aussi la probabilité de dissociation en fonction de la dérive de fréquence de l’impulsion, et obtiennent une probabilité plus grande pour une dérive de fréquence négative. Comme dans l’expérience que nous voulons réaliser, la dissociation intervient ici de manière indirecte : l’énergie du laser est transférée essentiellement à la vibration du CO, et relaxe ensuite vers la vibration M-CO par relaxation vibrationnelle intramoléculaire (où M représente le métal concerné, à savoir Cr, Mo, W ou Fe).

En 2003, une expérience de dissociation directe est réalisée dans le même groupe [9]. Dans cette expérience, la vibration excitée est un mode antisymétrique de l’élongation C-N-N dans la molécule de diazométhane (CH_2N_2). Cette fois, l’énergie du laser est directement transférée à la liaison chimique que l’on souhaite casser. Une sonde visible permet de détecter la présence de l’espèce CH_2 , et donc de mesurer la quantité de molécules dissociées par chaque impulsion laser. Il s’agit de la première expérience de dissociation résolue en temps et induite par ascension vibrationnelle. Les résultats sont présentés sur la figure 1.39. La dissociation intervient sur deux échelles de temps distinctes : la première est très courte (500 fs) et correspond à une dissociation directe ; la seconde est beaucoup plus longue (40 ps) et correspond à une dissociation indirecte, par IVR (relaxation vibrationnelle intramoléculaire).

Ascension vibrationnelle par «Raman-Chirped Adiabatic Passage» Avant de clore ce chapitre, nous voulons mentionner une technique alternative conduisant à l’ascension d’échelles vibrationnelles : il s’agit du passage adiabatique par effet Raman obtenu à l’aide d’impulsions à dérives de fréquence («Raman-Chirped Adiabatic Passage», en anglais). Cette technique a été proposée en 1995 par Chelkowski et Gibson [64] et a été démontrée expérimentalement en octobre 2003 par Strickland *et al.* [65]. Elle repose sur l’utilisation de deux impulsions visibles larges spectralement et à dérive de fréquence. L’écart entre les fréquences centrales des deux impulsions doit être accordé sur la vibration excitée et les dérives de fréquences des deux impulsions doivent être de signe opposé. Dans l’expérience réalisée par Strickland *et al.*, les systèmes étudiés sont des molécules de CO_2 en phase gazeuse. La présence d’une population sur les états vibrationnels excités est déterminée de manière indirecte, par la mesure de la probabilité d’ionisation des molécules de CO_2 : lorsque les molécules sont vibrationnellement excitées, les

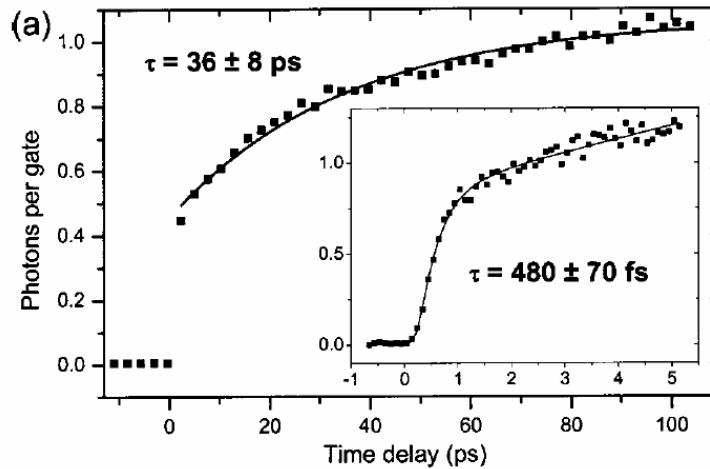


FIG. 1.39 : Résultat d'une expérience réalisée par Motzkus *et al.* [9] (voir le corps du texte pour plus de détails). La courbe tracée représente la fluorescence des molécules de méthylène CH_2 en fonction du délai pompe-sonde. Le signal mesuré est donc proportionnel à la quantité de molécules dissociées.

distances interatomiques augmentent et les molécules sont plus facilement ionisables. Les auteurs mesurent un accroissement d'un facteur 20 de la probabilité d'ionisation des molécules en présence des deux impulsions raman, et en déduisent de manière indirecte que les molécules ont été excitée jusqu'au niveau vibrationnel $\nu = 16$. Cependant, le calcul réalisé ne tient pas compte d'un effet d'alignement des molécules provoqué par les impulsions raman et conduisant lui-aussi à un accroissement de la probabilité d'ionisation : par conséquent, la mesure précédente est probablement surestimée. Dans une seconde étape, les auteurs prévoient de tenir compte de cet effet d'alignement pour déterminer quelle part de l'accroissement du taux d'ionisation est réellement dû à l'ascension vibrationnelle.

Enfin, nous pouvons également mentionner une expérience réalisée dans le groupe de Paul Corkum [66] qui consiste exciter l'échelle des niveaux rotationnels de la molécule de Cl_2 (dans l'état électronique fondamental) grâce à deux faisceaux visibles à dérive de fréquence polarisés circulairement. L'écart de fréquence entre les faisceaux visibles est accordé sur la fréquence de rotation de la molécule, et l'excitation conduit à la dissociation de la molécule. Une analyse théorique de cette expérience, et plus généralement de l'excitation adiabatique d'une échelle rotationnelle par des impulsions à dérive de fréquence est réalisée par Vitanov et Girard dans la référence [67].

Chapitre 2

Génération et caractérisation d'impulsions infrarouges intenses

Dans ce chapitre, nous décrivons la génération et la caractérisation des impulsions infrarouges que nous utiliserons dans les expériences d'ascension vibrationnelle. A l'aide du chapitre précédent, nous pouvons définir le cahier des charges de la source :

- **Accordabilité :** Les impulsions engendrées doivent être largement accordables dans le domaine de l'infrarouge moyen (qui s'étendra ici de 3 à 20 μm). Elles permettront ainsi d'exciter la plupart des vibrations moléculaires, ainsi que d'étudier les transitions intersousbandes de nanostructures semi-conductrices (telles que les puits ou les boîtes quantiques). Plus précisément, nous cherchons une accordabilité qui s'étende au moins de 4 à 12 μm .
- **Energie par impulsion :** L'énergie par impulsion doit être supérieure au microjoule, ce qui garantira une excitation efficace du système considéré.
- **Largeur spectrale :** Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les expériences d'ascension vibrationnelle nécessitent des impulsions excitatrices à spectres très larges, de façon à couvrir le plus grand nombre de transitions possible. En particulier, l'ascension vibrationnelle jusqu'au niveau $\nu = 8$ de la molécule de CO liée à l'hémoglobine requiert une largeur spectrale au moins égale à 200 cm^{-1} (l'anharmonicité de la vibration étant de 25 cm^{-1}). Notons que des impulsions aussi larges spectralement ont des durées inférieures à 100 fs si elles sont limitées par transformée de Fourier.
- **Durée de l'impulsion :** Pour travailler en régime cohérent, il est nécessaire d'exciter le système avec des impulsions plus courtes que le temps de déphasage. Ce temps de déphasage est de l'ordre de 1 à 2 ps pour la vibration de la molécule de CO liée à une hémoprotéine, et de 100 à 200 fs pour les transitions intersousbandes dans les puits quantiques.
- **Dérive de fréquence :** Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les expériences d'ascension vibrationnelle requièrent des impulsions excitatrices à dérive de fréquence négative, dont la valeur doit être adaptée à l'anharmonicité de la vibration excitée. En

particulier, l'excitation de la molécule de CO liée à l'hémoglobine requiert une dérive de fréquence $\varphi'' \leq -20000 \text{ fs}^2$ (voir figure 1.31 page 59). Nous devons donc être capables d'imposer une dérive de fréquence négative arbitraire aux impulsions infrarouges.

La première partie du chapitre sera consacrée à la génération d'impulsions infrarouges ultracourtes. Nous présenterons tout d'abord l'ensemble des techniques existantes, en comparant leurs performances et leurs limitations. Parmi toutes ces techniques, nous choisirons celle qui est la mieux adaptée à notre cahier des charges. Nous décrirons ensuite sa mise en œuvre, en soulignant les améliorations originales qui ont été apportées par rapport aux sources décrites dans la littérature. Nous chercherons à comprendre les limites de cette source en termes de largeur spectrale, d'énergie par impulsion, et d'accordabilité. Enfin, nous décrirons quelques techniques plus ou moins élaborées de façonnage d'impulsions infrarouges.

Dans **la seconde partie du chapitre**, nous décrirons la caractérisation des impulsions infrarouges. Nous nous intéresserons successivement à la mesure du spectre, de la durée et de la phase spectrale des impulsions. Pour chacune de ces mesures, nous présenterons tout d'abord l'ensemble des techniques existantes, en précisant leurs limitations. Nous justifierons ainsi le choix de l'une d'entre elles, dont nous décrirons la mise en œuvre. Nous verrons en particulier qu'aucune mesure de phase spectrale auto-référencée pour des impulsions centrées autour de $10 \mu\text{m}$ n'avait été publiée avant nos travaux. Ceux-ci consistent à étendre au domaine de l'infrarouge la technique de HOT SPIDER temporel, initialement introduite pour la caractérisation d'impulsions visibles. Nous décrirons la mise en œuvre de cette technique, ainsi que les résultats obtenus.

2.1 Génération d'impulsions infrarouges intenses de longueur d'onde accordable entre 4 et 14 microns

2.1.1 Étude des différentes techniques de génération d'impulsions infrarouges ultracourtes et définition de l'architecture globale de notre source

Il existe deux grandes familles de sources d'impulsions infrarouges ultracourtes et intenses : les lasers à électrons libres (FEL, en anglais) et les sources basées sur la conversion paramétrique d'une impulsion visible femtoseconde dans un cristal non-linéaire.

Les lasers à électrons libres : Les FEL sont des lasers dont le milieu amplificateur est un faisceau d'électrons relativistes accélérés dans un onduleur [68]. A l'intérieur de l'onduleur, les électrons ont une trajectoire sinusoïdale et émettent un rayonnement synchrotron dont la longueur d'onde dépend des propriétés de l'onduleur et de l'énergie des électrons. Selon

les installations, cette longueur d'onde est située entre l'UV et l'infrarouge lointain. L'un des avantages majeurs de ces sources est leur accordabilité, qui s'étend généralement sur un à deux ordres de grandeur pour une même installation.

Les FEL ont la particularité de produire des macro-impulsions dont la durée est de quelques μs à la cadence de quelques dizaines de Hz. Ces macro-impulsions sont constituées d'une séquence de micro-impulsions, séparées de quelques nanosecondes, dont la durée est comprise entre 100 fs et quelques picosecondes et l'énergie varie de quelques microjoules à quelques dizaines de microjoules. Le second avantage des FEL est donc l'énergie des impulsions qu'ils produisent : en effet, ce sont les sources d'impulsions infrarouges les plus intenses existant à ce jour. Cependant, l'inconvénient majeur des lasers à électrons libres réside dans leur coût et leur taille, puisqu'ils nécessitent l'installation d'un accélérateur de particules et des blindages de protection contre les radiations ionisantes.

Il existe de telles installations un peu partout dans le monde (on peut citer par exemple l'installation CLIO à Orsay, FELIX au Pays-Bas, ou le FEL de Stanford aux États-Unis). Pour beaucoup de ces installations, le faisceau laser est partagé entre un grand nombre d'utilisateurs qui en bénéficient pendant quelques jours seulement.

Une technique alternative aux FEL est la génération d'impulsions infrarouges par effet non-linéaire à partir d'impulsions visibles intenses et ultracourtes. Les impulsions produites ont une énergie plus faible que pour les FEL, mais le coût et la taille de l'installation ainsi que la souplesse d'utilisation sont largement plus avantageux...

Impulsions infrarouges engendrées au cours d'un processus non-linéaire de conversion de fréquence : La seconde famille de source d'impulsions infrarouges ultracourtes concerne donc les impulsions engendrées au cours d'un processus non-linéaire de conversion de fréquence. L'impulsion initiale appartient au domaine du visible ou du proche infrarouge. Elle est issue d'une source primaire qui est généralement un oscillateur femtoseconde amplifié : la technologie la plus couramment utilisée repose sur une émission stimulée à 800 nm dans un cristal de saphir dopé au titane (que l'on note Ti:Sa). L'énergie est ensuite transférée vers l'infrarouge par différentes techniques d'optique non-linéaire, impliquant une ou plusieurs étapes de conversion de fréquence. Dans cette section, nous décrivons ces différentes approches en comparant leurs efficacités quantiques (c'est-à-dire le rapport entre le nombre de photons infrarouges engendrés et le nombre de photons issus de la source primaire) ainsi que les largeurs spectrales et l'accordabilité des impulsions produites. Ces résultats sont résumés sur la figure 2.1.

N.B. : Dans la suite du manuscrit, nous adopterons la convention suivante : par abus de langage, les impulsions de longueurs d'onde comprises entre 400 et 900 nm appartiendront au domaine du visible (cela inclut donc les impulsions issues de lasers Ti:Sa) ; l'infrarouge moyen correspondra aux longueurs d'ondes comprises entre 3 et 20 μm ; le domaine intermédiaire sera celui du proche infrarouge.

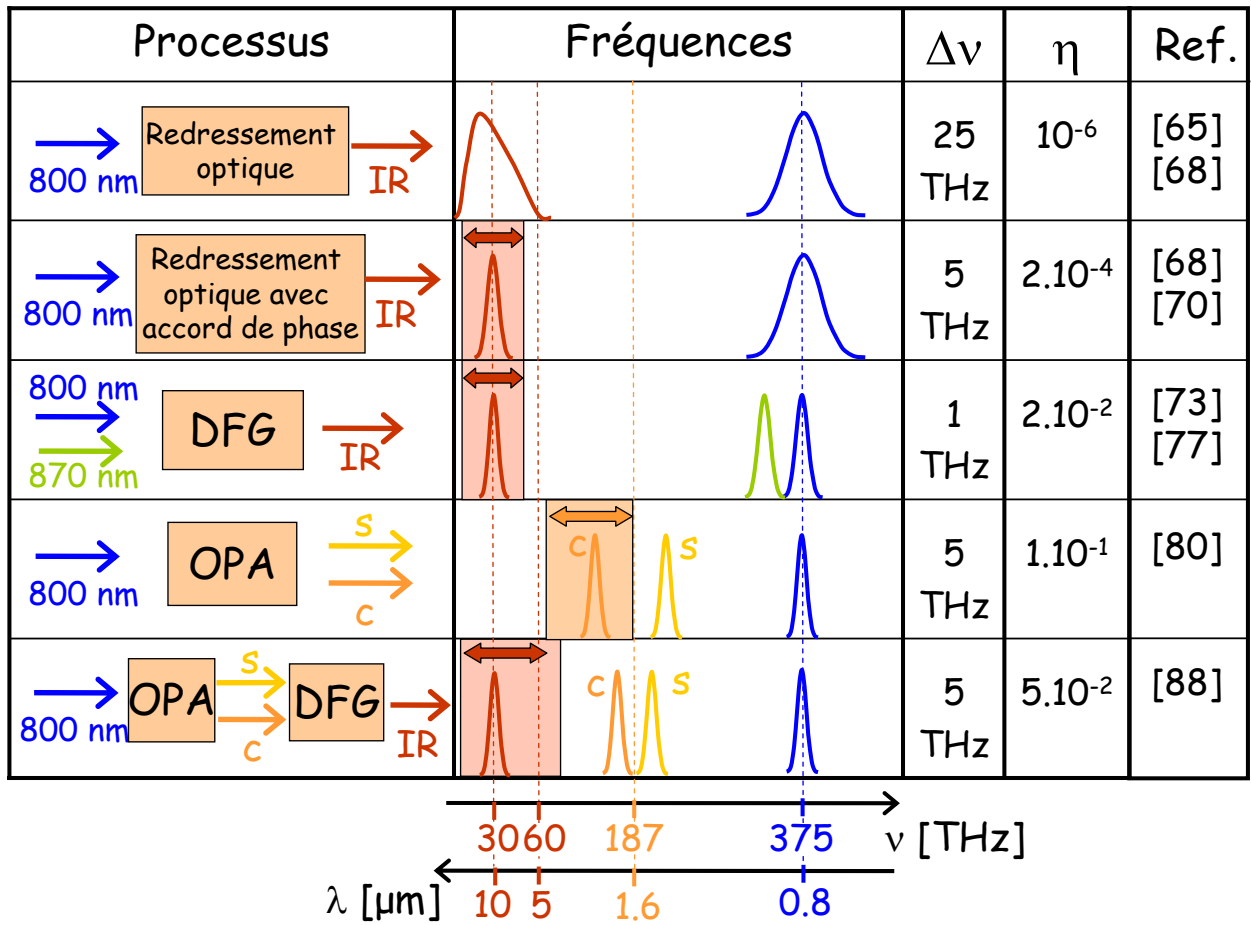


FIG. 2.1 : Les différentes techniques de génération d'impulsions infrarouges. Colonne 1 : principe de la génération infrarouge. Colonne 2 : spectres et plages de fréquences des différentes impulsions mises en jeu. Colonne 3 : largeur spectrale $\Delta\nu$ des impulsions infrarouges engendrées. Colonne 4 : efficacité quantique η du processus.

2.1.1.1 Redressement optique

Redressement optique sans accord de phase : Des impulsions infrarouges ultracourtes peuvent être engendrées par redressement optique d'une impulsion laser visible (souvent à 800 nm) dans un cristal non centrosymétrique. L'impulsion excitatrice crée une polarisation non-linéaire $\mathcal{P}_{nl}$ dans le milieu qui s'écrit [69]:

$$\mathcal{P}_{nl}(t) = \epsilon_0 \chi^2 \mathcal{E}(t) \mathcal{E}^*(t) \propto \chi^2 I(t) \quad (2.1)$$

où $\mathcal{E}$ est le champ complexe de l'impulsion visible et I son intensité. Cette polarisation rayonne un champ dont la longueur d'onde centrale est proportionnelle à la durée de l'impulsion visible excitatrice. En particulier, ce champ appartient au domaine de l'infrarouge moyen si l'impulsion excitatrice a une durée de l'ordre de 10 fs. Dans le domaine spectral, on peut interpréter le redressement optique comme la différence de fréquences au sein du spectre de l'impulsion visible. Pour une impulsion limitée par transformée de Fourier, la fréquence centrale de l'impulsion engendrée est proportionnelle à la largeur spectrale de l'impulsion visible, ce qui est simplement une autre façon d'énoncer la remarque précédente.

Cette technique est issue du domaine des TeraHertz [70, 71], et a été appliquée au domaine de l'infrarouge moyen pour la première fois en 1995 [69] [72]. Dans cette première expérience, le redressement optique d'une impulsion de durée de 15 fs dans un cristal de GaAs rayonne un champ dans l'infrarouge moyen autour de 12 μm . Le spectre infrarouge obtenu est très large (voir figure 2.2). L'efficacité quantique de l'interaction, de l'ordre de 10^{-6} , est cependant très faible. En effet, l'impulsion excitatrice est très rapidement absorbée dans le cristal, si bien que la longueur d'interaction est réduite à une épaisseur de l'ordre du micron. Notons toutefois que le choix d'un cristal transparent à la longueur d'onde de pompe ne permet pas d'améliorer significativement l'efficacité. Dans ce cas, en effet, la longueur d'interaction effective est limitée par la dispersion d'indice du matériau puisqu'aucun accord de phase n'est réalisé entre la polarisation non-linéaire $\mathcal{P}_{nl}$ et l'onde infrarouge engendrée. La polarisation se propage à la vitesse de l'enveloppe de l'impulsion excitatrice, c'est à dire à la vitesse de groupe de l'onde visible ($v_{g,vis}$), tandis que le champ infrarouge se propage avec la vitesse de phase infrarouge. Ces deux vitesses étant très différentes, les champs infrarouges créés en différents points du cristal interfèrent de façon destructive et la longueur d'interaction effective est en général limitée à une épaisseur de l'ordre du micron.

Redressement optique avec accord de phase : Une façon d'améliorer significativement l'efficacité du redressement optique consiste à réaliser la condition d'accord de phase. Il faut pour cela utiliser un cristal biréfringent et bien choisir la polarisation de l'onde visible ainsi que l'angle d'incidence sur le cristal. Cependant, en raison du désaccord des vitesses de groupe des impulsions visible et infrarouge, la condition d'accord de phase ne peut être réalisée simultanément pour toutes les fréquences de l'impulsion infrarouge. L'augmentation de l'efficacité s'accompagne donc d'un rétrécissement considérable du spectre infrarouge émis. Ce dernier effet

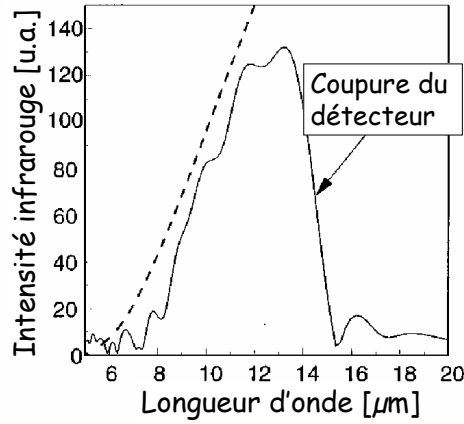


FIG. 2.2 : Spectre d'une impulsion infrarouge obtenue par redressement optique sans accord de phase d'une impulsion visible de durée 15 fs. Cette figure est tirée de la référence [69].

est d'autant plus marqué que l'épaisseur du cristal, donc l'efficacité de conversion, sont importantes. Des expériences ont été réalisées dans des cristaux de AgGaS_2 et GaSe [73, 72, 74]. Elles démontrent des efficacités quantiques maximales de $2 \cdot 10^{-4}$, ce qui représente une amélioration considérable par rapport au redressement optique sans accord de phase. Cependant, le spectre des impulsions engendrées est 3 ou 4 fois plus étroit. De plus, dans le cas d'une longueur d'onde centrale égale à 800 nm, l'efficacité de l'interaction reste limitée par l'absorption à deux photons de l'impulsion de pompe. L'énergie maximale atteinte par cette technique, obtenue avec un oscillateur femtoseconde amplifié, est ainsi de l'ordre de 10 nJ par impulsion [75] [76].

Cette approche est donc aisée à mettre en œuvre, mais présente l'inconvénient -important pour nos applications- d'une efficacité qui reste faible. On remarque notamment que la totalité du spectre de l'impulsion excitatrice contribue à l'absorption à deux photons (et donc à la perte d'efficacité), alors que seule une petite partie de ce spectre réalise l'accord de phase et participe à la différence de fréquences. On peut donc améliorer sensiblement la technique en façonnant le spectre de l'impulsion visible, *i.e.* en éliminant ses fréquences centrales [77]. L'énergie de l'impulsion est alors plus faible, et l'absorption à deux photons moins importante. L'impulsion visible peut donc être focalisée sur des diamètres plus petits, permettant atteindre des efficacités plus élevées. Cette nouvelle technique revient finalement à effectuer une différence de fréquences entre deux impulsions de spectres disjoints. Avant de présenter les expériences qui ont été réalisées sur ce principe, nous rappelons brièvement quelques notions théoriques sur la différence de fréquences entre deux impulsions ultracourtes. Cela permettra d'identifier plus facilement les limites des différentes méthodes présentées par la suite.

2.1.1.2 Notions théoriques sur la différence de fréquences avec des impulsions courtes : comment choisir un cristal de différence de fréquences ?

Cette section concerne à la fois la différence de fréquences et l'amplification paramétrique optique. Dans les deux cas, il faut considérer l'interaction non-linéaire entre trois impulsions courtes : la pompe (notée p), le signal (s) et le complémentaire (c) ; l'onde complémentaire est émise par différence de fréquences du signal et de la pompe. Les deux dénominations traduisent simplement des conditions initiales différentes : pour la différence de fréquences, l'intensité initiale de l'onde signal est comparable à celle de la pompe, tandis que pour l'amplification paramétrique elle est beaucoup plus faible.

L'interaction a lieu dans un cristal non-linéaire et non centrosymétrique où l'accord de phase est réalisé. Plus précisément, nous supposons que la condition d'accord de phase est vérifiée pour les fréquences centrales des trois impulsions. La conservation de l'énergie s'écrit : $\omega_p^0 = \omega_s^0 + \omega_c^0$, tandis que la condition d'accord de phase impose : $k(\omega_p^0) = k(\omega_s^0) + k(\omega_c^0)$. Nous cherchons ici à mettre en évidence les différents paramètres du cristal non-linéaire qui sont responsables de l'efficacité de l'interaction et de la largeur spectrale des impulsions complémentaires engendrées. La plupart des calculs et des raisonnements réalisés dans cette section s'appuient sur la référence [78], qui regroupe une étude théorique et expérimentale très détaillée des amplificateurs paramétriques optiques (OPAs) en régime femtoseconde.

Paramètres influant sur l'efficacité de l'interaction non-linéaire :

- Un premier paramètre important est la **plage de transparence** du matériau utilisé, qui doit au moins recouvrir les spectres des trois impulsions mises en jeu. De plus, il est souhaitable que cette zone de transparence s'étende le plus largement possible vers les courtes longueurs d'onde, de façon à éviter l'absorption non-linéaire (à 2 ou 3 photons) de la pompe. Cela permet de focaliser au mieux l'impulsion de pompe et d'accroître ainsi l'efficacité du processus non-linéaire.
- Pour des raisons similaires, il est important d'avoir un matériau présentant un **seuil de dommage** élevé.
- Il est souhaitable que le cristal soit **traité anti-reflet** pour éviter les pertes aux interfaces.
- L'efficacité de l'interaction est proportionnelle au **coefficient de non-linéarité** du matériau, d_{eff} , qui doit être le plus élevé possible.
- En raison du **désaccord des vitesses de groupe**, les trois impulsions se propagent à des vitesses différentes dans le cristal. Après une certaine distance de propagation elles ne se recouvrent donc plus et l'interaction cesse d'être efficace. L'efficacité de la génération d'une impulsion complémentaire par différence de fréquences de la pompe et du signal fait intervenir la longueur d'interaction L_{ps} , qui représente la distance au bout de laquelle les impulsions pompe et signal ne se recouvrent plus spatialement [78]:

$$L_{\text{ps}} = \frac{\tau}{\frac{1}{v_{g,p}} - \frac{1}{v_{g,s}}} \quad (2.2)$$

(τ est la durée des impulsions, $v_{g,p}$ la vitesse de groupe de la pompe et $v_{g,s}$ celle du signal). Dans le cas où l'énergie du complémentaire est comparable à celle du signal¹, il faut aussi tenir compte de l'onde signal émise par différence de fréquences de la pompe et du complémentaire, et donc de la distance d'interaction L_{pc} :

$$L_{pc} = \frac{\tau}{\frac{1}{v_{g,p}} - \frac{1}{v_{g,c}}} \quad (2.3)$$

Pour accroître l'épaisseur utile du cristal et ainsi obtenir une efficacité non-linéaire élevée, on cherchera donc un matériau dont le désaccord de vitesses de groupe est le plus faible possible.

Paramètres influant sur la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire

Nous restreignons maintenant notre étude à celle d'un amplificateur paramétrique optique, pour lequel l'impulsion signal injectée est large-bande. Dans le cas d'un étage de différence de fréquences, il faudrait ici tenir compte de la largeur spectrale $\Delta\omega_s$ de l'impulsion signal, ce qui conduirait à des impulsions complémentaires plus étroites spectralement.

Dans le cas d'un amplificateur paramétrique optique, la largeur spectrale $\Delta\omega_c$ de l'onde complémentaire est le résultat de deux contributions, qui apparaissent sur la figure 2.3 : l'une ($\Delta\omega_1$) correspond aux fréquences complémentaires que l'on peut engendrer à partir de la fréquence centrale de la pompe, compte tenu de la diminution de l'efficacité non-linéaire lorsqu'on s'écarte de l'accord de phase ; l'autre ($\Delta\omega_2$) correspond aux fréquences complémentaires engendrées à partir de toutes les fréquences de pompe, en restant strictement à l'accord de phase. Evaluons chacune de ces contributions.

Calcul de $\Delta\omega_1$: Pour calculer $\Delta\omega_1$, nous fixons la fréquence de pompe ω_p ; le désaccord du vecteur d'onde Δk s'écrit alors (au premier ordre) :

$$\Delta k = k_p(\omega_p) - k_s(\omega_s) - k_c(\omega_c) \quad (2.4)$$

$$= k_p(\omega_p^0) - k_s(\omega_s^0 - (\omega_c - \omega_c^0)) - k_c(\omega_c^0 + (\omega_c - \omega_c^0)) \quad (2.5)$$

$$= \Delta\omega_1 \left(\frac{dk_s}{d\omega_s}(\omega_s^0) - \frac{dk_c}{d\omega_c}(\omega_c^0) \right) \quad (2.6)$$

$$= \Delta\omega_1 \left(\frac{1}{v_{g,s}} - \frac{1}{v_{g,c}} \right) \quad (2.7)$$

Pour poursuivre ce calcul, nous faisons l'hypothèse que le gain non-linéaire est élevé (comme c'est le cas dans nos expériences), que le faisceau signal est de faible intensité et que la pompe n'est pas déplétée dans l'interaction (son intensité I_p est donc indépendante de l'épaisseur L du cristal traversée). Nous supposons aussi que le cristal non-linéaire est plus court que les distances

1. cette condition est vérifiée dans le cadre de l'amplification paramétrique optique, ou d'une différence de fréquence très efficace

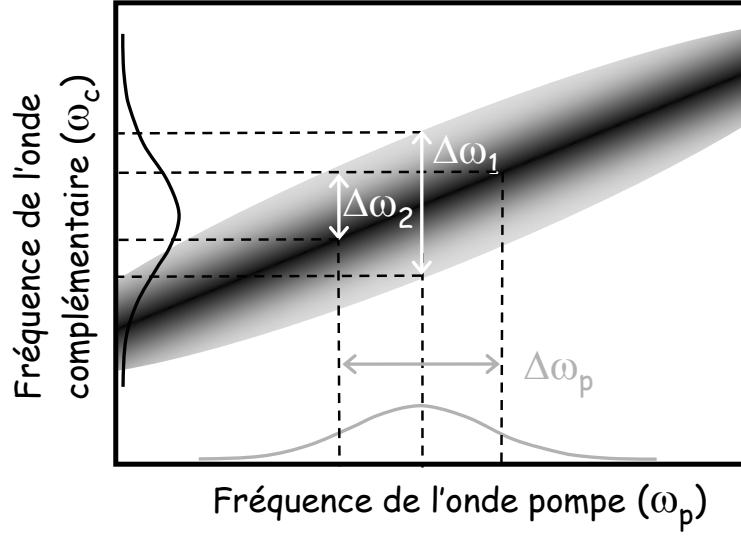


FIG. 2.3 : Efficacité de la différence de fréquences en fonction des fréquences ω_c et ω_p . La fréquence ω_s est liée aux deux précédentes par la relation de conservation de l'énergie. La ligne noire correspond aux conditions d'accord de phase. L'efficacité diminue progressivement quand on s'écarte de cette ligne. $\Delta\omega_p$ est la largeur spectrale de l'impulsion de pompe. Les fréquences $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$ sont les deux contributions à la largeur spectrale $\Delta\omega_c$ de l'onde complémentaire engendrée.

d'interaction L_{ps} et L_{pc} : ce cas est donc décrit en bonne approximation par l'interaction entre trois faisceaux monochromatiques. L'intensité de l'onde complémentaire engendrée s'écrit alors [78]:

$$I_c(L, \Delta k) = I_{s0} \frac{\omega_c}{\omega_s} \frac{\Gamma^2}{g^2} \sinh^2(gL) \quad (2.8)$$

$$\text{où } g = \sqrt{\Gamma^2 - \left(\frac{\Delta k}{2}\right)^2} \quad (2.9)$$

$$\text{et } \Gamma^2 = \frac{2\omega_s\omega_c d_{\text{eff}}^2 I_p}{n_c n_s n_p \epsilon_0 c_0^3} \quad (2.10)$$

Pour une épaisseur de cristal fixée, la fonction $I_c(\Delta k)$ présente une largeur à mi hauteur $(\Delta k)_{\frac{1}{2}}$ de²:

$$(\Delta k)_{\frac{1}{2}} = 4(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Par conséquent, la largeur spectrale $\Delta\omega_1$ s'écrit :

$$|\Delta\omega_1| = 4(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\left|\frac{1}{v_{g,s}} - \frac{1}{v_{g,c}}\right|} \quad (2.12)$$

2. pour calculer cette largeur à mi-hauteur, on effectue l'approximation $\sinh^2(gL) \approx e^{2gL}$, qui est valable lorsque $gL \gg 1$, ce qui équivaut ici à : $\Gamma L \gg 1$

Pour calculer la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire sans réaliser aucune approximation sur la non-déplétion de la pompe, ou sur les longueurs d'interactions L_{ps} et L_{pc} , il faut résoudre numériquement les équations de propagation des trois impulsions courtes à l'intérieur du cristal, en tenant compte du gain paramétrique. Pour ce faire, on pourra par exemple utiliser le programme de simulation SNLO, disponible sur internet [79]. La relation 2.12 décrit cependant les principaux comportements observés expérimentalement :

- La largeur spectrale de l'onde complémentaire est d'autant plus élevée que les vitesses de groupe des ondes signal et complémentaire sont proches³. Ce résultat s'interprète plus facilement dans le domaine temporel. Imaginons par exemple que les vitesses de groupe des impulsions pompe et signal soient égales, mais différentes de celle de l'impulsion complémentaire. Comme les impulsions pompe et signal voyagent à la même vitesse, l'interaction paramétrique a lieu dans toute l'épaisseur du cristal. Par contre l'onde complémentaire créée au début du cristal se décale progressivement par rapport aux impulsions signal et pompe, c'est-à-dire par rapport à l'onde complémentaire créée plus loin dans le cristal. Par conséquent, l'impulsion complémentaire en sortie du cristal est plus longue que les impulsions signal et pompe : cet allongement est d'autant plus important que les vitesses de groupe des impulsions signal et complémentaire sont différentes (et que le cristal est épais). Comme l'impulsion complémentaire reste quasiment limitée par transformée de Fourier (on suppose ici que des fréquences complémentaires identiques sont engendrées en tout point du cristal), cette augmentation de la durée de l'impulsion correspond à une réduction de sa largeur spectrale.
- La largeur spectrale de l'impulsion complémentaire diminue lorsque l'épaisseur du cristal augmente. Cela nous obligera souvent à réduire l'épaisseur du cristal, en sacrifiant ainsi l'efficacité du processus au profit de la largeur spectrale des impulsions engendrées.

L'équation 2.12 montre aussi que l'on peut accroître la largeur spectrale des impulsions engendrées en augmentant le gain paramétrique Γ , ce qui conduit aussi à une augmentation de l'efficacité de l'interaction. Le gain paramétrique est contrôlé (expérimentalement) par l'intensité du faisceau pompe. Le gain maximal que l'on peut obtenir dans le cristal dépend donc de son seuil de dommage, et des effets non-linéaires (comme l'absorption non-linéaire ou l'auto-modulation de phase) induits par le faisceau pompe.

Calcul de $\Delta\omega_2$: Pour calculer $\Delta\omega_2$, nous cherchons quelles sont les fréquences complémentaires engendrées à partir de toutes les fréquences de pompe, en restant à l'accord de phase

3. Lorsqu'elles sont égales, les deux calculs précédents ne sont évidemment plus valables, et il faut effectuer un développement limité au deuxième ordre.

(le désaccord du vecteur d'onde Δk est donc nul.) Au premier ordre, celui-ci s'écrit :

$$\Delta k = 0 \quad (2.13)$$

$$= \Delta\omega_p k'_p(\omega_p^0) - \Delta\omega_s k'_s(\omega_s^0) - \Delta\omega_2 k'_c(\omega_c^0) \quad (2.14)$$

$$= \Delta\omega_p (k'_p(\omega_p^0) - k'_s(\omega_s^0)) - \Delta\omega_2 (k'_c(\omega_c^0) - k'_s(\omega_s^0)) \quad (2.15)$$

$$= \Delta\omega_p \left(\frac{1}{v_{g,p}} - \frac{1}{v_{g,s}} \right) - \Delta\omega_2 \left(\frac{1}{v_{g,c}} - \frac{1}{v_{g,s}} \right) \quad (2.16)$$

$$\text{d'où : } |\Delta\omega_2| = |\Delta\omega_p| \frac{\left| \frac{1}{v_{g,p}} - \frac{1}{v_{g,s}} \right|}{\left| \frac{1}{v_{g,s}} - \frac{1}{v_{g,c}} \right|} \quad (2.17)$$

(cette dernière équation représente la pente de la courbe l'accord de phase)

On retrouve là encore que l'impulsion complémentaire est d'autant plus large spectralement que les vitesses de groupe des impulsions signal et complémentaire sont proches.

2.1.1.3 Différence de fréquences après un amplificateur à deux couleurs

Nous reprenons maintenant la description des différentes techniques de génération d'impulsions infrarouges. Dans cette section, nous présentons la différence de fréquences entre deux impulsions visibles (autour de 800 nm) issues d'un amplificateur à deux couleurs.

Pour obtenir deux bandes spectrales disjointes en sortie d'un amplificateur régénératif, deux techniques différentes sont utilisées :

- La première d'entre elles consiste à façonner le spectre de l'impulsion injectée dans l'amplificateur, en éliminant les fréquences centrales [77]. Plus précisément, ces fréquences centrales peuvent être aisément bloquées dans l'étireur, où toutes les composantes spectrales sont séparées au moyen d'un réseau.
- Une seconde technique consiste à engendrer et amplifier deux impulsions indépendantes, de spectres disjoints, dans un oscillateur et un amplificateur à deux couleurs [80].

Avec chacune de ces méthodes, un écart de fréquences maximal de 30 THz est obtenu entre les deux bandes spectrales : cela permet la génération d'impulsions infrarouges de longueur d'onde centrale supérieure ou égale à 10 μm .

Se pose ensuite la question du choix du cristal non-linéaire de différence de fréquences. Sur la figure 2.4, nous avons représenté les plages de transparence des différents cristaux non-linéaires pour lesquels un accord de phase est possible. Cette figure montre que tous les cristaux transparents à 10 μm sont absorbants à 400 nm : au delà d'une certaine intensité, les impulsions issues de l'amplificateur à deux couleurs sont donc absorbées à deux photons dans le cristal. Cette absorption non-linéaire conduit à une perte de l'énergie de pompe disponible pour la différence de fréquences. De plus, l'absorption à deux photons dans les semiconducteurs comme GaSe ou AgGaS₂ crée des porteurs libres, qui peuvent à leur tour absorber une partie du rayonnement infrarouge engendré par différence de fréquences. Ces deux effets combinés diminuent l'efficacité de l'interaction non-linéaire.

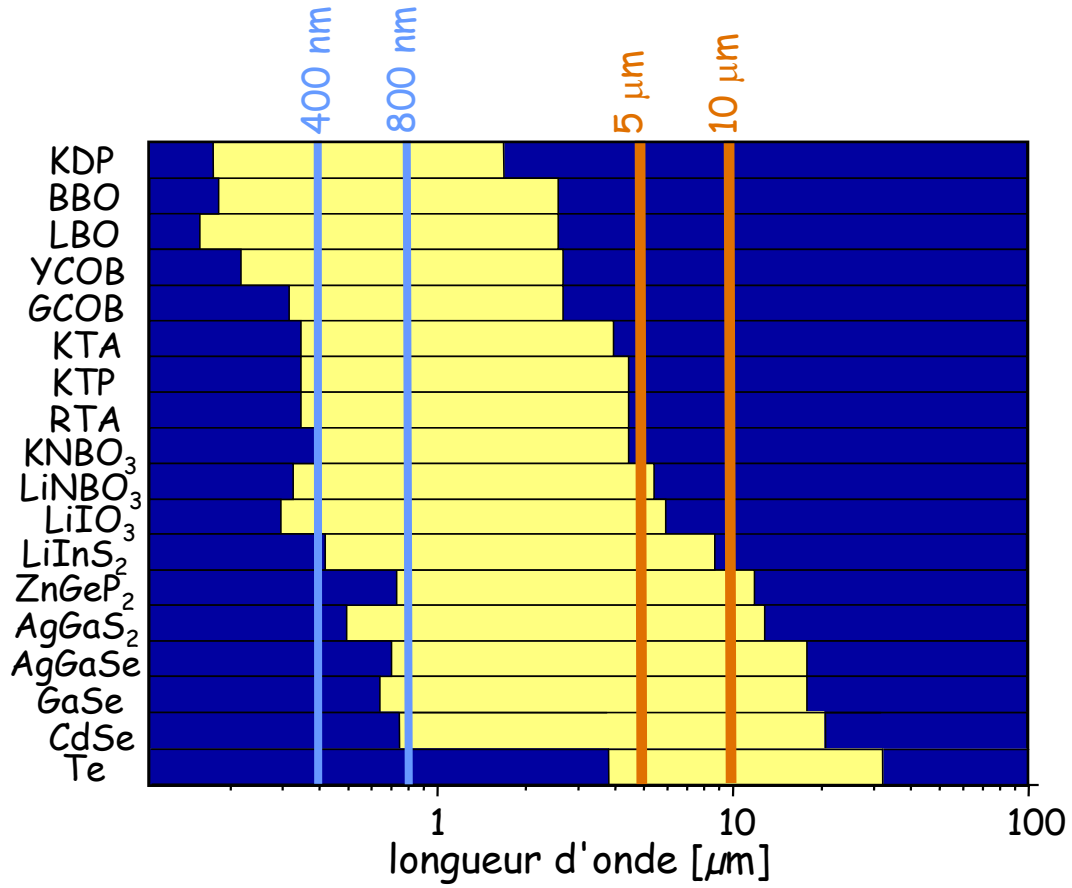


FIG. 2.4 : Transmission des différents cristaux non-linéaires dans l'infrarouge (source : SNLO [79]).

En pratique, deux cristaux différents sont utilisés pour la différence de fréquences : GaSe [77] et AgGaS₂ [81]. Dans chacun des cas, des impulsions d'une durée comprise entre 500 fs et 700 fs sont engendrées autour de 10 μm . Ces impulsions infrarouges sont quasiment limitées par transformée de Fourier, ce qui signifie que leur largeur spectrale n'excède pas 1 THz. Leur spectre est donc considérablement plus étroit que celui des impulsions qui leur ont donné naissance : ceci est dû à la différence de vitesse de groupe très importante entre les ondes visibles et infrarouges. En effet, ces expériences sont réalisées avec des cristaux non-linéaires épais (de manière à obtenir une efficacité la plus grande possible), si bien qu'on peut négliger la première contribution à la largeur spectrale des ondes complémentaires détaillée dans la section précédente (*i.e.* $\Delta\omega_1$). Cette largeur spectrale est donc imposée par la relation 2.17 : elle est égale à la largeur spectrale des impulsions de pompe multipliée par un facteur dépendant des indices de groupe du cristal non-linéaire. Ce facteur induit un rétrécissement spectral par rapport à l'onde de pompe d'un facteur 4 dans le cas de GaSe, et d'un facteur 5 dans le cas de AgGaS₂⁴. De plus, ce calcul ne prend pas en compte la largeur spectrale de l'impulsion signal, si bien que les spectres infrarouges mesurés dans l'expérience sont légèrement plus étroits que ce que prévoit ce calcul. En contrepartie, l'efficacité quantique maximale de la différence de fréquences est assez élevée : elle est égale à $2 \cdot 10^{-2}$. Cela représente une amélioration considérable par rapport au redressement optique avec accord de phase.

L'ajout d'un amplificateur multipassages deux-couleurs avant l'étage de différence de fréquences permet d'obtenir deux impulsions visibles dont l'énergie totale est de 15 mJ [82]. Après différence de fréquences, des impulsions de 7.4 μJ sont mesurées à 10 μm . Ce sont les impulsions sub-picosecondes les plus énergétiques jamais produites à cette longueur d'onde.

Cette technique ne répond donc pas à notre cahier des charges, puisque les impulsions produites n'ont pas une largeur spectrale suffisante pour effectuer des expériences d'ascension vibrationnelle (rappelons que nous cherchons à obtenir des impulsions de largeur spectrale au moins égale à 5 THz).

2.1.1.4 Amplification paramétrique optique

Dans cette section, nous décrivons la génération d'impulsions infrarouges par amplification paramétrique optique.

Architecture générale : Les OPAs que nous décrivons dans cette section sont quasiment tous pompés à 800 nm, par une impulsion issue d'un amplificateur régénératif de technologie Ti:Sa. L'onde signal à amplifier, quant à elle, peut avoir des origines très diverses : elle provient souvent d'un continuum de lumière blanche produit dans un milieu non-linéaire ; elle peut aussi être issue d'un autre étage non-linéaire, ou résulter simplement de la fluorescence paramétrique dans le cristal de l'OPA (on parle alors de générateur paramétrique optique (OPG) plutôt que

4. Nous avons utilisé les valeurs des indices de groupe données par SNLO, pour des longueurs d'onde dans le proche infrarouge de 800 nm et 870 nm, qui permettent la génération d'une impulsion infrarouge autour de 10 μm .

d'amplificateur). On s'intéresse aux OPAs délivrant une onde complémentaire dans le domaine de l'infrarouge moyen, c'est-à-dire de longueur d'onde supérieure à $3 \mu\text{m}$.

Choix du cristal non-linéaire : C'est ici qu'intervient la différence majeure entre l'amplification paramétrique optique et la différence de fréquences. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, l'amplification paramétrique optique suppose que l'onde signal injectée dans le cristal non-linéaire est très peu intense : son amplification jusqu'à un niveau d'énergie proche de celui de la pompe requiert donc un gain paramétrique très élevé. Cela impose le choix d'un cristal transparent dès 400 nm, pour limiter l'absorption non-linéaire de la pompe. D'après la figure 2.4, tous les cristaux non-linéaire transparents à 400 nm deviennent absorbants au delà de $5 \mu\text{m}$. Cela signifie qu'un OPA pompé à 800 nm ne peut pas produire des impulsions infrarouges intenses de longueurs d'onde supérieures à $5 \mu\text{m}$.

Beaucoup d'OPAs décrits dans la littérature produisent des impulsions infrarouges de longueurs d'onde comprises entre 3 et $4 \mu\text{m}$. Ils font intervenir des cristaux très divers, comme du KTP [83,84], du KTA [84], du PPKTP [85], du KNbO_3 [86,84] ou du LiNbO_3 [87]. Des efficacités quantiques de l'ordre de 30 % sont mesurées dans LiNbO_3 [87] et dans PPKTP [85]. Cependant, peu de cristaux permettent la génération d'impulsions intenses au delà de $4 \mu\text{m}$. Dans un cristal de KTP, Sanders *et al.* atteignent une longueur d'onde de $4.4 \mu\text{m}$, mais l'énergie des impulsions est assez faible (elle commence à diminuer dès que la longueur d'onde complémentaire dépasse $3.5 \mu\text{m}$) [83]. Freysz *et al.* obtiennent des longueurs d'onde plus grandes dans un cristal de KNbO_3 : ils mesurent une énergie supérieure à $3 \mu\text{J}$, à une longueur d'onde de $4.6 \mu\text{m}$ [84] ; la durée des impulsions est de 100 fs et le rendement quantique de 9 %. Cependant, l'énergie chute dès que la longueur d'onde augmente, alors que la transparence du matériau s'étend en principe jusqu'à $5 \mu\text{m}$. En réalité, dès $4 \mu\text{m}$, la vitesse de groupe de l'onde complémentaire s'éloigne de celles du signal et de la pompe, ce qui limite les longueurs d'interaction dans le matériau et rend l'amplification inefficace.

Limitations des OPAs, et quelques améliorations possibles : Nous avons montré que l'amplification paramétrique optique est une méthode efficace qui permet d'engendrer des impulsions infrarouges intenses et très courtes (inférieures à 100 fs). Cependant, elle ne permet pas d'obtenir des impulsions de longueurs d'onde supérieures à $4.5 \mu\text{m}$ à cause de la plage de transparence des matériaux disponibles et de leur dispersion de vitesse de groupe. Toutefois, cet inconvénient disparaît dès que la longueur d'onde de pompe est supérieure à $1 \mu\text{m}$. Dans ce cas en effet l'utilisation d'un cristal de AgGaS_2 (par exemple) permet d'atteindre des longueurs d'onde infrarouges supérieures à $5 \mu\text{m}$ sans être gêné par l'absorption à deux photons de la pompe. Un OPA de ce type a été réalisé par Rotermund et Petrov [88]. L'onde de pompe est issue d'un amplificateur régénératif basé sur une émission stimulée à $1.25 \mu\text{m}$ dans un cristal de Cr:forsterite. Une impulsion infrarouge accordable entre 5 et $9 \mu\text{m}$ est engendrée dans un cristal de HgGa_2S_4 avec une efficacité quantique de 5 %. Cependant, l'énergie des impulsions infrarouges est peu stable (les auteurs enregistrent un bruit tir à tir de 10 à 15 %) : cela est dû

à l'amplificateur régénératif, qui est moins stable que les amplificateurs Ti:Sa.

La génération d'impulsions infrarouges par amplification paramétrique optique peut donc être améliorée très sensiblement par l'apparition de nouvelles sources primaires de longueur d'onde supérieure à 800 nm, ou de nouveaux cristaux non-linéaires aux domaines de transparence très étendus. Par exemple, les amplificateurs régénératifs à base de cristaux dopés ytterbium sont assez prometteurs : ils sont directement pompés par diodes lasers, ce qui en fait des systèmes plus simples donc potentiellement plus fiables que les lasers Ti:Sa, et leur longueur d'onde d'émission se situe au delà de 1 μm . En ce qui concerne les nouveaux cristaux non-linéaires, on peut citer le cristal de LiInS_2 , dont le domaine de transparence s'étend environ de 420 nm à 9 μm . Lobanov *et al.* l'ont utilisé dans un OPA pompé à 800 nm et ont engendré des impulsions infrarouges accordables de 4.8 à 9 μm [89]. L'efficacité reste cependant très faible et est limitée notamment par la mauvaise qualité optique du cristal.

En attendant l'apparition de nouvelles sources primaires ou de nouveaux cristaux non-linéaires, le domaine des longueurs d'onde supérieures à 5 μm peut être atteint par l'ajout d'un deuxième étage non-linéaire à la sortie d'un OPA pompé à 800 nm. Cette technique est décrite dans la section suivante.

2.1.1.5 Conversion de fréquences vers l'infrarouge moyen en deux étages non-linéaires successifs

Architecture générale : La technique décrite dans cette section consiste à réaliser la différence de fréquences des ondes signal et complémentaire issues d'un OPA pompé à 800 nm. Pour chacun de ces deux étages non-linéaires, on peut choisir un cristal dont la dispersion de vitesses de groupe est faible aux longueurs d'ondes considérées, et dont la plage de transparence interdit l'absorption à deux photons des impulsions injectées. Cela permet d'obtenir des impulsions infrarouges à la fois courtes et intenses. De nombreuses sources infrarouges sont construites suivant ce modèle : nous allons les décrire ici un peu plus précisément.

Description de l'étage d'amplification paramétrique optique : Pour pouvoir accorder la longueur d'onde des impulsions infrarouges entre 4 et 14 μm , l'onde signal de l'OPA doit être accordable entre 1.3 et 1.5 μm , et l'onde complémentaire entre 1.7 et 2 μm ⁵. Le cristal choisi est le plus souvent un cristal de BBO, qui comporte un coefficient non-linéaire très élevé et des propriétés de dispersion adaptées aux longueurs d'onde considérées. C'est le cas en particulier dans l'OPA commercial TOPAS, de Light Conversion, sur lequel reposent beaucoup d'expériences de génération d'impulsions infrarouges.

Description de l'étage de différence de fréquences : Pour éviter l'absorption à deux photons de l'impulsion signal (et par conséquent de l'impulsion complémentaire), le cristal non-linéaire choisi pour la différence de fréquences doit être transparent dès $\lambda = 1.3/2 \mu\text{m} = 650 \text{ nm}$.

5. On suppose ici que l'OPA est pompé à 800 nm (par une impulsion issue d'un laser Ti:Sa), ce qui est toujours le cas en pratique.

La figure 2.4 montre que des cristaux de AgGaS_2 et GaSe vérifient cette condition. C'est aussi le cas de HgGa_2S_4 , qui n'est pas représenté sur la figure mais qui présentent une plage de transparence très similaire à celle de AgGaS_2 .

AgGaS₂ est le cristal le plus souvent utilisé [90, 91, 92, 8, 62]. Il présente un coefficient de non linéarité assez élevé (de 10 à 15 pm/V), et peut être traité anti-reflet aux longueurs d'onde signal, complémentaire et infrarouge. Il est transparent de 500 nm à 11 μm environ. Par exemple, il est utilisé par Tokmakoff *et al.* pour engendrer des impulsions d'une énergie de 6 μJ à 5 μm [92]. Dans cette expérience, les auteurs utilisent un OPA pompé à 800 nm par une impulsion d'énergie 800 μJ : le rendement quantique total est donc de 5 %.

HgGa₂S₄ présente des propriétés de dispersion assez similaires à celles de AgGaS_2 , avec un coefficient de non linéarité environ deux fois plus élevé. Noack *et al.* comparent ces deux cristaux et obtiennent des impulsions infrarouges plus énergétiques avec HgGa_2S_4 [93]. Ils mesurent un rendement quantique total de 9 % avec HgGa_2S_4 , contre 7 % avec AgGaS_2 . Notons que ces rendements quantiques élevés se font au détriment de la durée de l'impulsion, qui est supérieure à 200 fs (alors que les impulsions de pompe à 800 nm ont une durée de 100 fs).

GaSe est un cristal intéressant de par son coefficient non-linéaire très élevé (de 50 à 60 pm/V), et sa plage de transparence qui s'étend jusqu'à 18 μm . Il permet d'atteindre des longueurs d'onde plus élevées que les deux cristaux précédemment décrits : par exemple Woerner *et al.* engendrent des impulsions centrées à 14 μm , avec un rendement quantique de l'ordre de 2 % [94]. Plus généralement, la source ainsi réalisée est accordable entre 3.5 et 14 μm . L'inconvénient de ce cristal est qu'il ne peut pas être traité anti-reflet, ni même taillé à un angle arbitraire. Contrairement aux cristaux de AgGaS_2 , beaucoup d'énergie est donc perdue lors du couplage des ondes signal et complémentaire dans le cristal.

Conclusion : La différence de fréquences des ondes signal et complémentaire en sortie d'un OPA pompé à 800 nm permet d'obtenir des impulsions infrarouges ultracourtes, intenses et accordables entre 4 et 14 microns. Elle représente la technique la mieux adaptée à notre cahier des charges. En effet, les deux autres techniques efficaces présentent des inconvénients majeurs pour nos applications :

- l'OPA seul ne permet pas d'atteindre des longueurs d'ondes supérieures à 4.5 microns ;
- la différence de fréquences après un amplificateur à deux couleurs est limitée à des longueurs d'onde supérieures à 10 μm ; de plus, elle produit des impulsions à spectres étroits (de largeur inférieure à 1 THz).

2.1.1.6 L'architecture de notre source

Compte tenu du cahier des charges de la source, nous avons choisi de mettre en œuvre la dernière des techniques présentées ci-dessus, c'est-à-dire de réaliser un OPA suivi d'une différence de fréquences. Notre source primaire est un système commercial, le modèle Hurricane de SpectraPhysics, qui est composé d'un oscillateur, d'un étireur/compresseur et d'un amplificateur régénératif. L'oscillateur et l'amplificateur contiennent des cristaux de Ti:Sa qui

sont pompés autour de 530 nm par des lasers doublés intracavité Nd:YVO₄ et Nd:YLF (respectivement). Ces lasers sont eux-mêmes pompés par des diodes laser, autour de 800 nm. Il s'agit donc d'une technologie «tout solide».

Le système Hurricane produit des impulsions centrées à 800 nm, d'énergie 800 μ J et de durée inférieure à 130 fs. Il fonctionne à une cadence de 1 kHz. Nous avons directement utilisé ces impulsions pour pomper l'amplificateur paramétrique optique, où sont engendrées les impulsions signal et complémentaire accordables autour de 1600 nm. La différence de fréquences de ces deux impulsions donne l'onde infrarouge que nous utiliserons dans les expériences d'ascension vibrationnelle. Dans la suite, nous décrivons plus précisément ces deux étages non-linéaires, en mettant en évidence l'originalité et les limites de chacun d'entre eux.

2.1.2 L'amplificateur paramétrique optique

2.1.2.1 Architecture de l'OPA

L'amplificateur paramétrique optique comporte deux étages d'amplification mis en œuvre dans un même cristal non-linéaire. Cette configuration assez répandue [92] [94] permet de simplifier grandement l'accordabilité de la source.

Un schéma de principe de l'OPA est représenté sur la figure 2.5. Le premier étage utilise une faible partie de l'énergie de pompe disponible : il fonctionne en régime de «fort gain», et permet d'amplifier une bande spectrale d'un continuum de lumière blanche. Les ondes signal et complémentaire issues de ce premier étage sont réfléchies par un miroir sphérique et renvoyées vers le cristal non-linéaire, où elles se propagent dans le sens inverse au sens précédent. Elles subissent alors une seconde amplification, grâce au reste de l'énergie disponible à 800 nm. Ce deuxième étage fonctionne en régime de «forte extraction d'énergie» : il permet de convertir une grande partie de l'énergie de pompe vers les ondes signal et complémentaire. Pour chacun des deux étages, les trois faisceaux mis en jeu sont colinéaires. L'accordabilité est obtenue par rotation du cristal non-linéaire autour d'un axe vertical. Notons que pour pouvoir extraire facilement les ondes signal et complémentaire à la sortie du deuxième étage, les deux passages dans le cristal se font à des hauteurs légèrement différentes⁶. Par contre, vus de dessus les faisceaux des deux étages sont superposés : l'accord de phase est donc intrinsèquement identique pour les deux étages. L'accordabilité de l'OPA complet est obtenue simplement par rotation du cristal non-linéaire. Il n'est pas nécessaire de modifier le retard du continuum : en effet, l'indice de groupe du Saphir varie très peu entre 1.3 et 1.5 μ m (plus précisément, il varie d'une quantité inférieure à 10^{-3} , ce qui correspond à un décalage temporel inférieur à 3 fs entre les composantes situées autour 1.3 μ m et de 1.5 μ m).

Dans cette section, nous décrivons le fonctionnement de l'OPA de manière un peu plus précise, en justifiant le choix du cristal non-linéaire et en insistant sur les aspects originaux de

6. A ce sujet, notons que le schéma de principe de l'OPA des figures 2.5 et 2.6 est légèrement trompeur : dans le cristal non-linéaire, les faisceaux des deux étages sont en fait séparés selon un axe vertical, et non horizontal comme semble l'indiquer le schéma.

notre mise en œuvre.

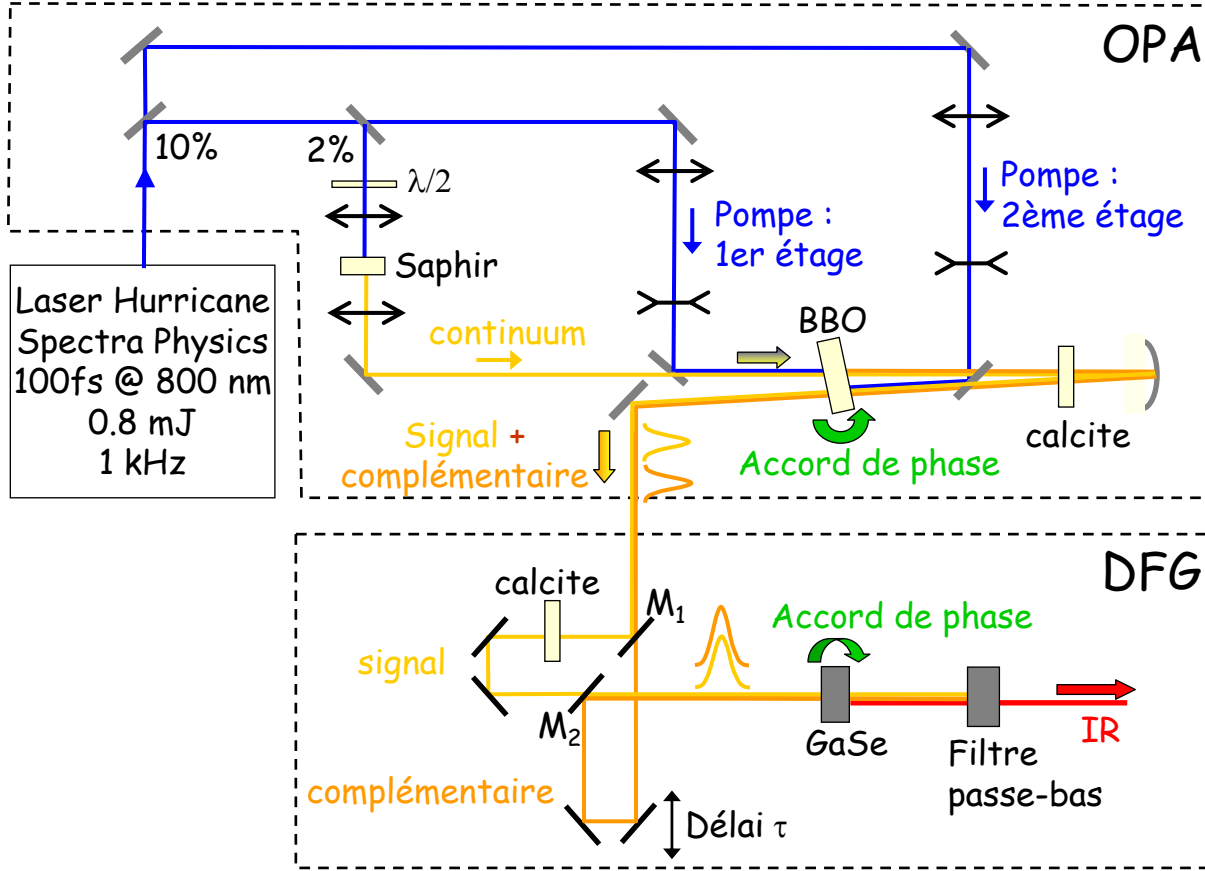


FIG. 2.5 : Schéma complet de la source infrarouge. La source primaire (laser Hurricane) est suivie d'un amplificateur paramétrique optique (OPA) et d'un étage de différence de fréquences (DFG). Pour plus de clarté, tous les éléments de l'OPA ne sont pas représentés : le schéma complet apparaît sur la figure 2.6. L'étage de différence de fréquences, par contre, est entièrement représenté : les miroirs M_1 et M_2 sont des miroirs dichroïques fournis par Fichou ; ils ont un coefficient de réflexion $R \geq 97\%$ pour $\lambda \in [1.2 ; 1.6 \mu\text{m}]$ en polarisation s et une transmission $T \geq 80\%$ pour $\lambda \in [1.6 ; 2.4 \mu\text{m}]$ en polarisation p (pour une incidence $i=45^\circ$) ; les autres miroirs de l'étage de différence de fréquences sont des miroirs en or.

Choix du cristal et du type d'accord de phase Nous avons choisi un cristal de β -borate de baryum (BBO) pour sa grande efficacité non-linéaire et ses propriétés de dispersion favorables [78]. Nous réalisons un accord de phase de type II, pour lequel la pompe et le complémentaire ont des polarisations extraordinaires, et le signal une polarisation ordinaire. Dans cette configuration, les ondes signal et complémentaire ont donc des polarisations orthogonales, ce qui présente plusieurs avantages : elles sont faciles à séparer (par l'utilisation de miroirs dichroïques ou de polariseurs de glan) et elles ont d'emblée les polarisations adéquates

pour la différence de fréquences. Pour ce type d'accord de phase, les calculs montrent que la largeur spectrale et l'efficacité non-linéaire sont à peu près indépendantes de la longueur d'onde, sur tout le domaine d'accordabilité de l'OPA [78]. Notons qu'un accord de phase de type I (pour lequel la pompe a une polarisation extraordinaire, et le signal et le complémentaire ont des polarisations ordinaires) conduirait à des spectres plus larges. Cependant, les impulsions signal et complémentaire seraient très difficiles à séparer, surtout pour des points de fonctionnement proches de la dégénérescence. Pour toutes ces raisons, les expériences de génération infrarouge à deux étages citées dans ce manuscrit font toutes intervenir un OPA contenant un cristal de BBO taillé pour un accord de phase de type II.

Pour choisir l'épaisseur du cristal non-linéaire, nous avons modélisé le deuxième étage de l'OPA en utilisant le programme SNLO [79] ainsi que les relations introduites dans la section 2.1.1.2 page 79. Le désaccord de vitesse de groupe entre les impulsions pompe, signal et complémentaire étant assez faible, l'interaction entre les trois ondes se fait sur des épaisseurs de plusieurs millimètres. Plus précisément, en utilisant les relations 2.2 et 2.3 nous calculons une longueur d'interaction de 2.3 mm entre la pompe et le signal, et de 3 mm entre la pompe et le complémentaire. Un cristal d'épaisseur 3 mm semble donc approprié : calculons maintenant le rendement énergétique et la largeur spectrale des impulsions que l'on peut obtenir avec un tel cristal. Dans le régime qui nous intéresse, la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire est imposée par la relation 2.12 : pour un cristal d'épaisseur 3 mm ainsi qu'une impulsion de pompe de durée 100 fs, de diamètre 3 mm et d'énergie 500 μJ , une largeur spectrale de l'ordre de 6 THz est attendue. Ceci est confirmé par les simulations réalisées avec SNLO, qui montrent de plus que le rendement énergétique attendu dans ce cas est de l'ordre de 30 %. En faisant varier le diamètre de l'impulsion de pompe introduit dans ces simulations, nous montrons toutefois que dès que le rendement énergétique dépasse 30 %, les profils spatial et temporel des impulsions se dégradent, principalement en raison de la déplétion de l'onde de pompe. Nous choisissons donc un cristal d'épaisseur 3 mm, en prévoyant d'adapter la taille des faisceaux pompe et signal pour obtenir un rendement énergétique de 30 %.

Premier étage de l'OPA Le schéma complet de l'OPA est représenté sur la figure 2.6. Pour alimenter le premier étage, nous prélevons 16 % de l'énergie totale disponible à 800 nm. Ensuite, nous séparons encore ce faisceau en deux parties : 5 % servent à la génération du continuum de lumière blanche, et les 95 % restant constituent la pompe du premier étage.

Le continuum de lumière blanche est engendré en focalisant environ 2 μJ du faisceau à 800 nm dans une lame de Saphir d'épaisseur 1 mm. Expérimentalement, nous optimisons la qualité du continuum en ajustant l'énergie et la taille du faisceau de pompe avant focalisation, ainsi que la position de la lame de saphir. Nous obtenons ainsi un continuum blanc au centre et irisé sur les bords, intense, stable, et à symétrie de révolution. *N.B. : Notons que nous avons pris soin de tourner la polarisation du faisceau de pompe du continuum, afin que l'onde signal injectée dans le cristal de BBO ait une polarisation ordinaire.*

Pour ce premier étage, le gain paramétrique doit être le plus élevé possible : pour le contrôler,

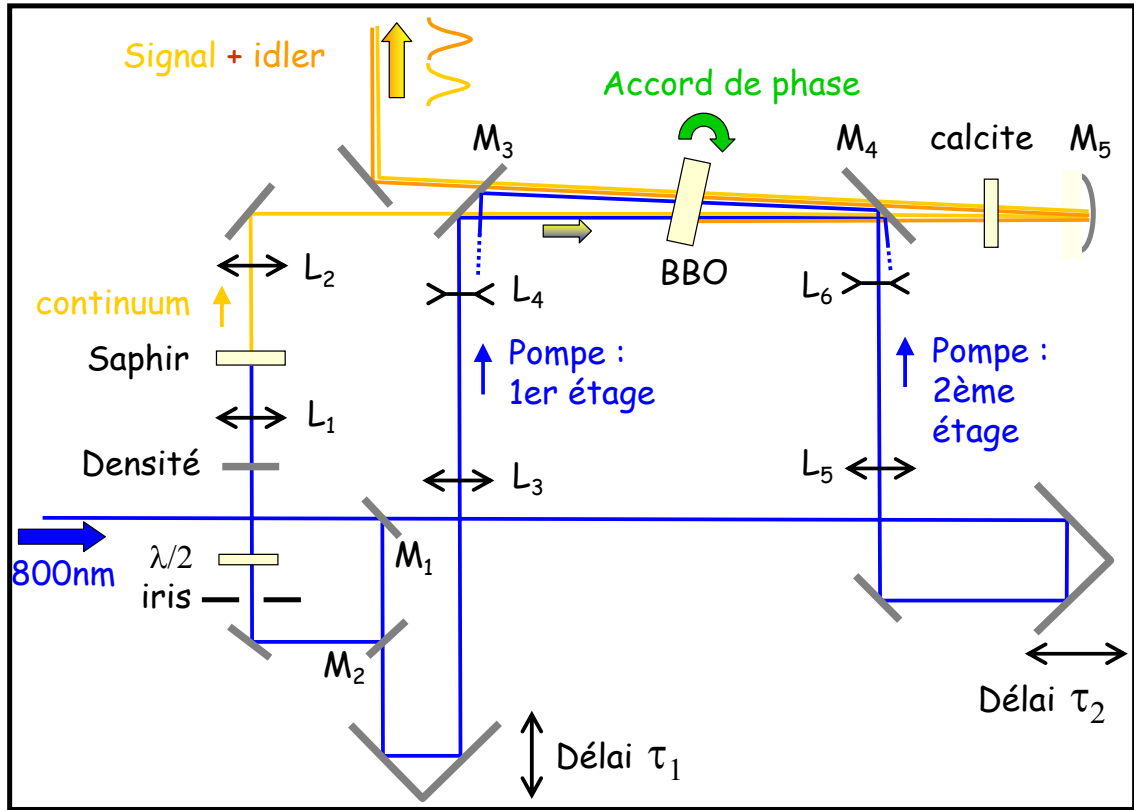


FIG. 2.6 : Schéma complet de l'OPA. Le cristal de BBO, d'épaisseur 3mm, est taillé suivant les angles $\theta = 27^\circ$ et $\varphi = 30^\circ$. Les éléments M_1 et M_2 sont des lames séparatrices de coefficients de réflexions $R_1 = 16\%$ et $R_2 = 5\%$. Les miroirs M_3 et M_4 sont des miroirs dichroïques qui réfléchissent le faisceau à 800 nm (en polarisation p) et transmettent le proche-infrarouge (entre 1200 nm et 1600 nm). Ils sont fournis par Fichou. Le miroir M_5 est un miroir sphérique en argent de rayon de courbure 500 mm. Les lentilles L_1 et L_2 sont des achromats de focales $f_1 = 76$ mm et $f_2 = 65$ mm. Les autres lentilles sont des lentilles simples, non traitées, de focales : $f_3 = 300$ mm, $f_4 = -50$ mm, $f_5 = 300$ mm et $f_6 = -150$ mm. Les lentilles L_3 et L_4 sont séparées d'une distance de 210 mm, et les lentilles L_5 et L_6 d'une distance de 165 mm. Les lames de Saphir et de Calcite ont des épaisseurs de 1 mm. Les miroirs non numérotés qui réfléchissent le faisceau à 800 nm sont des miroirs diélectriques (traités pour avoir une réflexion maximale autour de 800 nm en polarisation p et sous une incidence $i = 45^\circ$), tandis que les miroirs qui réfléchissent le continuum, le signal ou le complémentaire sont en argent.

nous ajustons la taille du faisceau de pompe dans le cristal de BBO au moyen d'un télescope afocal. Expérimentalement, nous optimisons la position de la lentille divergente du télescope de manière à minimiser la taille du faisceau de pompe dans le cristal, tout en évitant les effets non-linéaires induits par la pompe seule. Dans une dernière étape, nous ajustons la position et la taille du continuum dans le cristal non-linéaire pour maximiser l'énergie des impulsions signal et complémentaire issues de ce premier étage.

Deuxième étage de l'OPA A la sortie du premier étage, un miroir sphérique collimate les faisceaux signal et complémentaire, et les réfléchit vers le cristal de BBO où ils sont réamplifiés. Le deuxième étage d'amplification est pompé avec 70 % (environ) de l'énergie totale du Hurricane. La taille du faisceau de pompe est contrôlée au moyen d'un télescope afocal : elle est choisie pour transférer environ 30 % de l'énergie de pompe vers les impulsions signal et complémentaire. Après optimisation, on mesure une taille de faisceau de 2 mm environ.

Si on superpose (sans prendre de précaution) dans le cristal de BBO l'onde de pompe du deuxième étage avec les ondes signal et complémentaire issues du premier étage, l'interaction paramétrique est très sensible aux phases initiales des trois ondes [95] : selon la valeur de ces phases il y a soit amplification des ondes signal et complémentaire à partir de la pompe, soit amplification de la pompe à partir des ondes signal et complémentaire. Cela peut nuire à l'efficacité de conversion paramétrique, augmenter le bruit tir-à-tir à la sortie de l'OPA, et dégrader la qualité optique des faisceaux. Pour éviter cela, il est très courant d'éliminer le faisceau complémentaire issu du premier étage au moyen d'un polariseur ou d'un miroir dichroïque [94] [95]. Cependant, comme l'effet considéré est interférométrique, il est sensible au champ électrique et non à l'intensité des ondes mises en jeu. Par conséquent, il faut utiliser des optiques avec de hauts pouvoirs de réjection pour éliminer le complémentaire. Nous avons choisi une solution alternative, originale et peu onéreuse, qui consiste à séparer les faisceaux signal et complémentaire temporellement, en utilisant une lame biréfringente de calcite. Comme ces deux faisceaux ont des polarisations orthogonales, ils voyagent avec des vitesses de groupes différentes à l'intérieur de la lame, et sont séparés temporellement dans le cristal de BBO. Compte tenu de la taille de la lame de calcite (1 mm) et de la différence d'indice de groupe des deux ondes dans la lame ($\Delta n_g \approx 0.18$), nous en déduisons que le délai entre les deux impulsions à la sortie de la lame est environ de 600 fs, ce qui est très largement supérieur à la durée des deux impulsions (≈ 100 fs).

Avantages et inconvénients de cette architecture L'inconvénient majeur de l'architecture choisie provient de la difficulté à contrôler précisément la taille de l'onde signal injectée dans le deuxième étage. En effet, nous n'avons pour cela qu'un seul miroir sphérique à notre disposition (et non pas deux lentilles comme pour les autres faisceaux) ; de surcroît, la position de ce miroir fixe le retard entre le signal et la pompe, ce qui la rend difficile à optimiser. En contrepartie, l'OPA réalisé est assez compact et très facilement accordable, ce qui est un atout primordial dans une expérience comportant plusieurs étages de conversion de fréquences.

2.1.2.2 Résultats

Le premier étage d'amplification produit une énergie totale (signal + complémentaire) de 5 μJ environ. La stabilité de cet étage détermine celle de l'OPA tout entier : il faut donc particulièrement soigner son alignement.

En sortie de l'OPA, la somme des énergies des impulsions signal et complémentaire varie entre 180 et 200 μJ lorsque l'écart en fréquence entre ces deux impulsions est compris entre 0 et 60 THz. Elle diminue ensuite lorsque l'écart de fréquence augmente (elle est de 150 μJ pour un écart de fréquence de 70 THz).

Nous mesurons la durée des impulsions signal et complémentaire en enregistrant la corrélation croisée de leurs intensités temporelles. Pour cela, nous réalisons la somme de fréquences des deux impulsions dans un cristal de KDP, d'épaisseur 50 μm : nous mesurons l'intensité du faisceau ainsi engendré en fonction du délai entre les impulsions signal et complémentaire. La durée de cette corrélation croisée permet de déduire la durée des deux impulsions en supposant qu'elles ont une forme temporelle gaussienne et des durées identiques. Nous mesurons une durée à mi-hauteur de 130 fs pour la corrélation croisée, ce qui correspond à des durées signal et complémentaire d'environ 90 fs.

2.1.3 La différence de fréquences

2.1.3.1 Recombinaison spatio-temporelle des impulsions signal et complémentaire :

Principe du dispositif : En sortie de l'OPA, les impulsions signal et complémentaire sont décalées temporellement en raison de la dispersion de vitesse de groupe dans le cristal de BBO. Il est nécessaire d'éliminer ce décalage avant de réaliser la différence de fréquences. Pour cela, nous utilisons le dispositif schématisé sur la figure 2.5 : à l'aide d'une lame dichroïque, nous séparons les faisceaux signal et complémentaire ; ceux-ci se propagent ensuite dans deux «bras» différents, avant d'être recombinaisonnés à l'aide d'une deuxième lame dichroïque identique à la première. Nous éliminons le retard entre les deux impulsions en ajustant la longueur du bras dans lequel se propage l'impulsion complémentaire. Nous avons également ajouté une lame de calcite sur le trajet du faisceau signal pour éliminer temporellement l'impulsion complémentaire résiduelle⁷.

Avantages : Cet étage de recombinaison permet également de réaliser la superposition spatiale des deux faisceaux, qui peut être dégradée en sortie de l'OPA si l'accord de phase est

7. Les lames dichroïques n'étant pas parfaites, environ 15 % du faisceau complémentaire se propage dans le bras «signal» : après recombinaison par la deuxième lame dichroïque, ce faisceau interfère avec le faisceau issu du bras «complémentaire». Même si le rapport en énergie entre les deux faisceaux n'est que de 1 pour 50, la modulation des franges d'interférence est importante, et (comme pour l'OPA) cela conduit à une diminution de la stabilité de l'étage de différence de fréquence. Nous préférons donc éliminer temporellement l'impulsion complémentaire résiduelle qui se propage dans le bras «signal».

légèrement non-colinéaire. De plus, il donne un accès indépendant aux impulsions signal et complémentaire, ce qui peut être très utile pour contrôler et caractériser l'étage de différence de fréquences. Par exemple, atténuer l'impulsion complémentaire permet de diminuer facilement l'énergie de l'impulsion infrarouge sans changer son spectre. C'est d'ailleurs de cette façon que nous faisons varier l'énergie des impulsions infrarouges dans les expériences de contrôle cohérent.

Limitations : Le dispositif présente cependant un inconvénient important : il réduit l'énergie de l'impulsion signal de 25 % et celle de l'impulsion complémentaire de 50 %. En effet, les différentes optiques utilisées ne sont pas parfaites : le miroir dichroïque réfléchit environ 97 % de l'onde signal et transmet environ 85 % de l'onde complémentaire ; les autres miroirs utilisés ont un revêtement en or, qui réfléchit environ 95 % de la lumière dans le proche infrarouge.

Pour s'affranchir de cette perte d'énergie, nous pourrions remplacer l'ensemble de l'étage de recombinaison par une lame biréfringente d'épaisseur variable, constituée par exemple de deux prismes biréfringents coulissant l'un par rapport à l'autre (comme dans un compensateur de Babinet). La différence de vitesse de groupe obtenue sur les deux polarisations orthogonales permettrait d'éliminer le délai entre les impulsions signal et complémentaire. Cependant, un tel dispositif n'autoriserait plus un contrôle indépendant des impulsions signal et complémentaire. Pour plus de commodité, nous préférons donc l'étage de recombinaison précédemment décrit.

2.1.3.2 Description de l'étage de différence de fréquences

Choix du cristal non-linéaire Pour réaliser la différence de fréquences des impulsions signal et complémentaire, nous disposons de plusieurs cristaux de GaSe, de AgGaS₂ ou de CdSe dont les caractéristiques sont résumées sur la figure 2.7.

Comme nous l'avons déjà mentionné, GaSe présente un coefficient de non linéarité très élevé : $d_{\text{eff}} = 54 \pm 10$ pm/V. Ce coefficient est environ 4 fois plus élevé que celui de AgGaS₂. De plus, GaSe est transparent de $\lambda = 650\text{nm}$ à $\lambda = 18\mu\text{m}$, ce qui permet une accordabilité importante des impulsions infrarouges engendrées. Il supporte un accord de phase de type I ou de type II⁸ : pour passer de l'un à l'autre, il suffit de tourner le cristal de 30° autour de son axe optique⁹, sans changer les polarisations des ondes signal et complémentaire. Cependant, ce cristal ne peut pas être taillé à un angle arbitraire (il est toujours taillé perpendiculairement à son axe optique) ni traité antireflet : cela occasionne une perte d'énergie importante par réflexion sur les faces d'entrée et de sortie.

Nous disposons aussi de deux cristaux de AgGaS₂, taillés pour des accords de phase de type I et de type II. Ces cristaux ont une efficacité non-linéaire plus faible que GaSe, mais ils sont traités antireflet aux longueurs d'onde des impulsions signal, complémentaire et infrarouge.

8. Un accord de phase de type I correspond à une situation où les ondes complémentaire et infrarouge sont polarisées de manière identique. Dans un cristal de GaSe, elles ont des polarisations ordinaires, tandis que l'onde signal a une polarisation extraordinaire. Pour un accord de phase de type II, ce sont les ondes signal et infrarouge qui ont des polarisations identiques : dans un cristal de GaSe, elles sont extraordinaires

9. on contrôle ainsi l'angle φ

Cristal	GaSe	GaSe	AgGaS ₂	AgGaS ₂	CdSe
Type accord de phase	Type I	Type II	Type I	Type II	Type II
Angles	$\theta = 0^\circ$ ("z-cut")	$\theta = 0^\circ$ ("z-cut")	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 45^\circ$	$\theta = 44^\circ$ $\varphi = 0^\circ$	$\theta = 67^\circ$
d_{eff}	57 pm/V ($\lambda = 5 \mu\text{m}$)	51 pm/V ($\lambda = 5 \mu\text{m}$)	10 pm/V ($\lambda = 5 \mu\text{m}$)	15 pm/V ($\lambda = 5 \mu\text{m}$)	18 pm/V ($\lambda = 18 \mu\text{m}$)
$n_{g,\text{IR}} - n_{g,c}$	0.048	0.082	0.023	0.05	0.03
$(n_{g,s} - n_{g,c}) / (n_{g,\text{IR}} - n_{g,c})$	0.65	0.27	0.83	0.24	0.2
Epaisseur	0.5 ou 1 mm	0.5 ou 1 mm	1 mm	1 mm	1 mm
Traitement antireflet	aucun	aucun	[1.3 ; 2 μm] & [4 ; 12 μm]	[1.3 ; 2 μm] & [4 ; 12 μm]	[1.5 ; 1.7 μm] & [16 ; 20 μm]
Fournisseur		Opton	Opton	Opton	Opton

FIG. 2.7 : Caractéristiques des différents cristaux infrarouges à notre disposition. Les efficacités non-linéaires d_{eff} sont calculées avec SNLO [79].

Leur plage de transparence s'étend jusqu'à $11\ \mu\text{m}$.

Nous disposons enfin d'un cristal de CdSe, taillé et traité antireflet pour la génération d'impulsions infrarouges autour de $18\ \mu\text{m}$.

Dans une première étape, nous utilisons les cristaux de GaSe qui permettent une accordabilité plus large que les deux autres types de cristaux. Nous comparerons ensuite les cristaux de GaSe et AgGaS₂ pour la génération d'impulsions infrarouges autour de $5\ \mu\text{m}$ (qui est la longueur d'onde d'absorption de la vibration du CO lié à l'hémoglobine). Nous utiliserons enfin le cristal de CdSe pour atteindre les longueurs d'ondes supérieures à $16\ \mu\text{m}$.

Optimisation de la différence de fréquences dans un cristal de GaSe : choix de la taille des faisceaux Nous étudions tout d'abord la transmission à $1.5\ \mu\text{m}$ des deux cristaux de GaSe, en fonction de l'intensité du faisceau incident (voir figure 2.8).

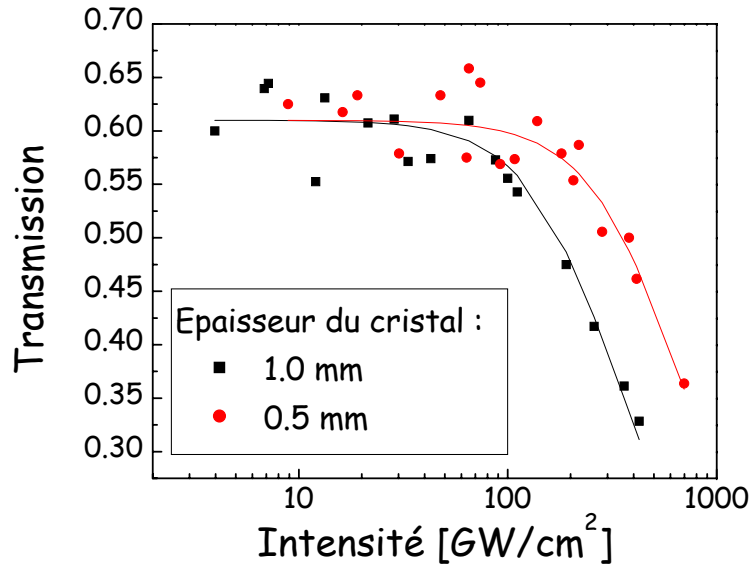


FIG. 2.8 : Transmission de deux cristaux de GaSe (d'épaisseur 0.5 et 1 mm), en fonction de l'intensité du faisceau incident exprimée en GW/cm^2 . Les impulsions utilisées dans cette expérience ont une longueur d'onde de $1.5\ \mu\text{m}$, et sont en incidence normale sur le cristal. L'intensité est ajustée en modifiant l'énergie et la taille du faisceau dans le cristal. Les carrés et les cercles représentent les points expérimentaux, tandis que les lignes continues sont un ajustement par une théorie modélisant l'absorption à 3 photons.

La longueur d'onde choisie pour cette mesure est suffisamment grande pour éviter l'absorption à deux photons dans le matériau. La fluence du faisceau est toujours inférieure au dixième du seuil de dommage du cristal (qui est de $1\text{J}/\text{cm}^2$), et les résultats obtenus sont reproductibles. La figure 2.8 montre que pour des intensités inférieures à $100\ \text{GW}/\text{cm}^2$, la transmission des cristaux est constante : elle est limitée par les réflexions de Fresnel aux interfaces cristal/air.

Par contre, pour des intensités plus importantes la transmission diminue. Cette diminution intervient pour des intensités d'autant plus élevées que le cristal utilisé est mince : cela suggère que la chute de transmission est due à un effet de volume plutôt qu'à un effet de surface. Pour des intensités très élevées, le cristal émet un faisceau rouge, qui témoigne de la présence de porteurs libres. De plus, la figure 2.8 montre que la chute d'intensité est très bien modélisée par une théorie simple d'absorption à trois photons : l'ensemble de ces résultats indiquent donc qu'une partie de l'onde signal est absorbée à trois photons dans le cristal. Cette absorption non-linéaire conduit à une diminution de l'efficacité de la différence de fréquences : d'une part, elle provoque une baisse de l'énergie signal disponible pour l'interaction non-linéaire, et d'autre part elle crée des porteurs libres dans le cristal qui peuvent absorber une partie de l'impulsion infrarouge engendrée.

L'intensité de 100 GW/cm^2 est obtenue pour un faisceau signal d'énergie $70 \text{ }\mu\text{J}$ et de diamètre 1 mm (environ), qui est le faisceau directement disponible en sortie de l'étage de recombinaison. L'étude précédente suggère donc qu'il n'est pas souhaitable de focaliser ce faisceau dans le cristal de GaSe. L'expérience montre en effet que la focalisation des faisceaux signal et complémentaire ne permet pas d'accroître l'énergie des impulsions infrarouges engendrées. Nous choisissons donc de réaliser la différence de fréquences directement en sortie de l'étage de recombinaison, sans focalisation.

2.1.3.3 Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de GaSe

Dans cette section, nous décrivons les résultats de la différence de fréquences dans un cristal de GaSe. Tout d'abord, nous présentons la caractérisation complète des impulsions infrarouges engendrées dans le cristal d'épaisseur 0.5 mm , suivant un accord de phase de type II. Ensuite, nous décrivons l'influence de l'épaisseur du cristal et du type d'accord de phase.

Différence de fréquences dans le cristal de GaSe d'épaisseur 0.5 mm , avec un accord de phase de type II

Energie par impulsion et accordabilité : La figure 2.9 montre l'énergie des impulsions infrarouges engendrées en fonction de leur longueur d'onde centrale¹⁰. Les impulsions obtenues sont accordables entre 4.2 et $13 \text{ }\mu\text{m}$, c'est-à-dire entre 23 et 70 THz . L'énergie est de $2.3 \text{ }\mu\text{J}$ à $10 \text{ }\mu\text{m}$, et varie avec la longueur d'onde en suivant un rendement quantique constant : ce rendement quantique est égal à $25 \text{ }\%$ pour l'étage de différence de fréquences seul, et à $3.6 \text{ }\%$ pour la source complète (OPA + différence de fréquences). L'énergie est donc supérieure à 2 microjoules sur toute la plage d'accordabilité de la source, ce qui est *a priori* suffisant pour réaliser des expériences d'ascension vibrationnelle.

Lors de l'acquisition de la figure 2.9, l'OPA délivrait une énergie totale (signal + complémentaire) comprise entre 160 et $170 \text{ }\mu\text{J}$. Cette énergie totale est aujourd'hui de 10 à $15 \text{ }\%$

10. Pour accorder la source, il suffit de changer simultanément les angles d'accord de phase des cristaux de BBO et de GaSe.

supérieure : nous mesurons donc des énergies infrarouges un peu plus élevées (par exemple, nous obtenons une énergie de $5 \mu\text{J}$ à une longueur d'onde de $5 \mu\text{m}$, ce qui représente un rendement quantique total de 4 %).

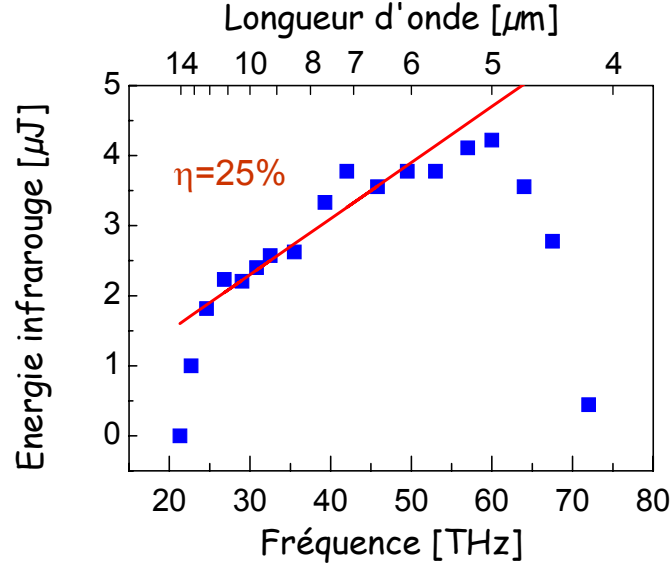


FIG. 2.9 : Energie des impulsions infrarouges engendrées dans un cristal non-linéaire de GaSe (d'épaisseur 0.5 mm) en fonction de leur fréquence centrale. L'accord de phase réalisé est de type II. La ligne continue correspond à un rendement quantique η constant égal à 25 %. (N.B. : Ce rendement quantique est égal au rapport entre le nombre de photons infrarouges engendrés et le nombre de photons signal incidents sur le cristal ; il s'agit d'un rendement externe au cristal, qui inclut les pertes par réflexions sur les faces d'entrée et de sortie).

Du côté des courtes longueurs d'ondes, la plage d'accordabilité est limitée par l'absorption à deux photons de l'impulsion signal. En effet, une impulsion infrarouge de longueur d'onde égale à $4 \mu\text{m}$ est engendrée à partir d'une impulsion signal centrée autour de $1.3 \mu\text{m}$, et le cristal de GaSe absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 650 nm . Du côté des grandes longueurs d'ondes, la plage d'accordabilité est limitée par le désaccord de vitesse de groupe entre l'onde infrarouge et les ondes signal et complémentaire. En effet, pour des longueurs d'ondes supérieures à $13 \mu\text{m}$, le cristal devient absorbant et l'indice de réfraction varie rapidement. Par conséquent, la vitesse de groupe de l'impulsion infrarouge s'éloigne de celle des impulsions signal et complémentaire.

Mesure du spectre et de la durée : Nous mesurons le spectre des impulsions infrarouges par spectroscopie par transformée de Fourier (voir section 2.2.1 page 103). La figure 2.10 montre les spectres enregistrés pour différentes longueurs d'onde centrales. La largeur à mi-hauteur de ces spectres est supérieure à 5 THz (*i.e.* 170 cm^{-1}) sur toute la plage d'accordabilité de la source. Si ces impulsions sont limitées par transformée de Fourier, elles auront donc des durées inférieures à 100 fs .

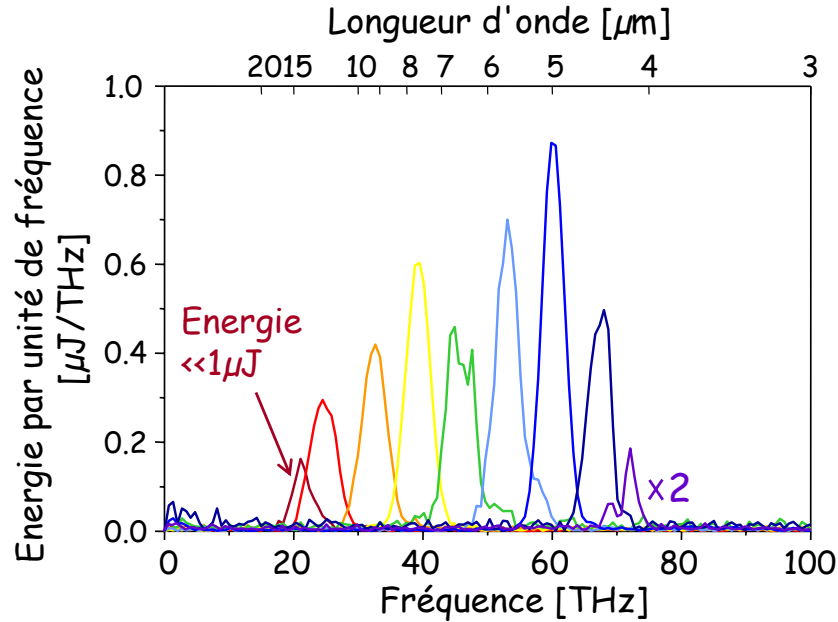


FIG. 2.10 : Spectres des impulsions infrarouges engendrées dans un cristal non-linéaire de GaSe (d'épaisseur 0.5 mm) dans le cas d'un accord de phase de type II. Nous avons fait varier la longueur d'onde centrale des impulsions sur toute la plage d'accordabilité. Des trous apparaissent dans ces spectres aux longueurs d'onde de 4.2 et 6.3 μm . Ils sont dus (respectivement) à l'absorption du CO_2 et de l'eau présents dans l'air (les faisceaux se propagent sur plusieurs mètres entre le cristal de GaSe et le spectromètre).

La durée des impulsions est mesurée par autocorrélation (voir section 2.2.2 page 113). Nous avons effectué la mesure uniquement pour des impulsions centrées autour de 5 et 10 μm (puisque ce sont les impulsions que nous avons utilisées dans nos expériences). Dans les deux cas, nous avons obtenu une durée de 100 fs.

Limitations en énergie : Pour comprendre les limitations de cet étage de différence de fréquences, nous mesurons l'énergie des impulsions infrarouges engendrées en fonction de l'énergie des impulsions signal et complémentaire. Dans le régime de faible déplétion de l'onde signal, l'énergie infrarouge doit dépendre linéairement de l'énergie du complémentaire, et exponentiellement de l'énergie du signal (voir équation 2.8 page 81). Dans notre cas, elle a une dépendance «sous-linéaire» en fonction de l'énergie du complémentaire, et linéaire en fonction de l'énergie du signal. Nous sommes donc dans un régime de forte déplétion de l'onde signal. Notons que nous pouvons retrouver une dépendance linéaire en fonction de l'énergie des impulsions complémentaires en atténuant ces impulsions d'un facteur 10 (environ), mais cela conduit à une diminution de l'énergie de l'impulsion infrarouge produite.

Au moyen d'un spectromètre à réseau, nous mesurons la variation d'énergie des impulsions signal et complémentaire causée par l'interaction non-linéaire : le faisceau signal est déplété de 63 %, tandis que l'onde complémentaire est amplifiée de 50 %. En tenant compte des pertes par réflexion aux interfaces, des énergies des faisceaux incidents sur le cristal, et de la déplétion de

l'énergie signal, nous pouvons évaluer l'énergie des faisceaux complémentaire et infrarouge en sortie du cristal. Nous obtenons des valeurs supérieures à celles observées dans l'expérience : cela suggère que d'autres mécanismes que celui de la différence de fréquences se produisent dans le cristal, comme l'absorption non-linéaire des faisceaux signal et complémentaire ou l'absorption linéaire de l'onde infrarouge par les porteurs libres créés dans le cristal. Ces résultats montrent toutefois que les limitations en énergie à la sortie du cristal de GaSe ne sont pas dues au désaccord de vitesse de groupe entre les 3 ondes, mais plutôt à la déplétion de l'onde signal. Une façon d'améliorer significativement les efficacités de conversion serait de traiter le cristal antireflet, mais cela est technologiquement difficile.

Influence de l'épaisseur du cristal Pour accroître l'énergie des impulsions infrarouges nous pouvons également utiliser un cristal plus épais. Cependant, l'expérience montre que cela se fait au détriment de la largeur spectrale, qui est un paramètre crucial pour les expériences d'ascension vibrationnelle : nous décidons donc de nous limiter à une épaisseur de 0.5 mm.

Remarque : Dans la section 2.1.1.2 page 79, nous avons vu que la largeur spectrale des impulsions engendrées dans un processus de différence de fréquences était la somme de deux contributions, $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$, qui sont définies par les relations 2.12¹¹ et 2.17. Pour un cristal de GaSe d'épaisseur 0.5 mm et un accord de phase de type II, nous calculons : $\Delta\omega_1 \approx 9$ THz et $\Delta\omega_2 = 0.3\Delta\omega_s \approx 1.6$ THz. La largeur spectrale des impulsions infrarouges mesurée dans cette expérience est donc imposée par $\Delta\omega_1$ ainsi que par la largeur spectrale des impulsions complémentaires, que ces calculs ne prennent pas en compte. Cette remarque permet d'expliquer le comportement de la largeur spectrale des impulsions infrarouges en fonction de l'épaisseur du cristal : en effet, lorsque l'épaisseur du cristal augmente, $\Delta\omega_1$ diminue (il est inversement proportionnel à l'épaisseur du cristal) et donc la largeur spectrale des impulsions infrarouges diminue elle aussi.

Comparaison des accords de phase de type I et de type II : Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est très facile de passer d'un accord de phase de type II à un accord de phase de type I : il suffit pour cela de tourner le cristal de 30° autour de son axe optique sans changer les polarisations des faisceaux signal et complémentaire¹². Ce changement de type d'accord de phase provoque cependant une rotation de 90° de la polarisation de l'onde infrarouge engendrée.

Un accord de phase de type I conduit à une énergie infrarouge plus faible qu'un accord de phase de type II : l'écart varie entre 10 et 30 % selon la longueur d'onde. Pourtant, le coefficient de non linéarité est plus élevé en type I : pour une longueur d'onde de 5 μm , il est de 57 pm/V contre 51 pm/V en type II (voir figure 2.7). L'énergie infrarouge devrait donc être plus élevée

11. Ce résultat est obtenu dans un régime où le gain est très élevé, ce qui est le cas ici compte tenu du coefficient de non-linéarité très élevé et de l'énergie importante de l'impulsion signal.

12. Ce changement d'accord de phase est possible uniquement parce que le cristal est taillé perpendiculairement à son axe optique, et que les angles d'accord de phase pour les deux types sont suffisamment faibles pour pouvoir être atteints par un couplage air/cristal (et ce malgré l'indice élevé du GaSe).

en type I qu'en type II. En réalité, cette hausse de l'efficacité non-linéaire est compensée par une réflexion infrarouge plus importante à l'interface cristal/air. En effet, pour un accord de phase de type II, l'onde infrarouge se propage suivant la polarisation p dans le cristal, et l'angle d'incidence sur l'interface est proche de l'angle de Brewster : le coefficient de transmission est donc très élevé.

L'accord de phase de type I conduit toutefois à des spectres infrarouges plus larges que l'accord de phase de type II. En effet, dans cette configuration le désaccord de vitesse de groupe entre l'onde infrarouge et l'onde complémentaire est plus faible (voir figure 2.7). Par exemple, pour une longueur d'onde infrarouge de $10\ \mu\text{m}$, nous mesurons une largeur spectrale plus élevée de 20 % en type I : la durée de l'impulsion est de 80 fs (contre 100 fs en type II).

2.1.3.4 Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de AgGaS_2

Nous comparons ici les cristaux de AgGaS_2 et de GaSe pour la génération d'impulsions infrarouges de longueur d'onde égale à $5\ \mu\text{m}$. Avec des accords de phase de type I pour les deux cristaux, nous obtenons des impulsions infrarouges d'énergie $5\ \mu\text{J}$ avec AgGaS_2 et $4.5\ \mu\text{J}$ (environ) avec GaSe . En fait, le «faible» coefficient de non-linéarité de AgGaS_2 est compensé par un cristal plus épais qui est de plus traité anti-reflet aux interfaces, ce qui explique que l'énergie des impulsions soit légèrement supérieure dans le cas de AgGaS_2 . Par contre, le cristal de GaSe conduit à des spectres plus larges : nous enregistrons une largeur à mi-hauteur de 6 THz ($200\ \text{cm}^{-1}$) avec GaSe , contre 5 THz ($170\ \text{cm}^{-1}$) avec AgGaS_2 . En effet, même si le désaccord de vitesse de groupe des ondes infrarouges et complémentaires est plus faible dans AgGaS_2 que dans GaSe (voir figure 2.7), cela est compensé par un cristal plus court (0.5 contre 1 mm) et un coefficient de non-linéarité 5 fois plus élevé. En utilisant l'équation 2.12, nous calculons (toujours en type I) $\Delta\omega_1 \approx 16\ \text{THz}$ pour GaSe et $\Delta\omega_1 \approx 11\ \text{THz}$ pour AgGaS_2 . Dans les deux cas, la largeur spectrale des impulsions infrarouges est donc principalement limitée par celle des impulsions complémentaires. Ces calculs montrent toutefois que l'on attend une largeur spectrale légèrement supérieure dans le cas de GaSe .

2.1.3.5 Résultats obtenus dans un cristal non-linéaire de CdSe

Pour atteindre des longueurs d'onde comprises entre 13 et $20\ \mu\text{m}$, nous utilisons un cristal de CdSe dont la plage de transparence s'étend de 750 nm à $20\ \mu\text{m}$ (voir figure 2.4). Compte tenu de cette plage de transparence, l'absorption à deux photons de l'onde signal est négligeable dès que la longueur d'onde signal est supérieure à $1.5\ \mu\text{m}$, ce qui permet d'engendrer efficacement des impulsions infrarouges de longueur d'onde supérieure à $12\ \mu\text{m}$. Nous obtenons par exemple les impulsions centrées autour de $18\ \mu\text{m}$ dont le spectre est représenté sur la figure 2.11. Comme les traitements des lames séparatrices de notre spectromètre par transformée de Fourier ne sont pas adaptées à de telles longueurs d'onde, nous avons dû mesurer ce spectre par une autre méthode, décrite à la section 2.2.2.3 page 117. Nous n'avons pas mesuré l'énergie de ces impulsions parce que nous ne disposons pas d'un filtre séparant l'infrarouge du signal et du complémentaire

à ces longueurs d'ondes. De manière générale, les impulsions infrarouges de longueur d'onde proche de $20\ \mu\text{m}$ sont difficiles à transporter et à caractériser. En effet, la plupart des matériaux infrarouges deviennent absorbants au delà de $20\ \mu\text{m}$ (c'est le cas en particulier du Germanium ou du ZnSe), et notre détecteur n'est sensible que jusqu'à $22\ \mu\text{m}$.

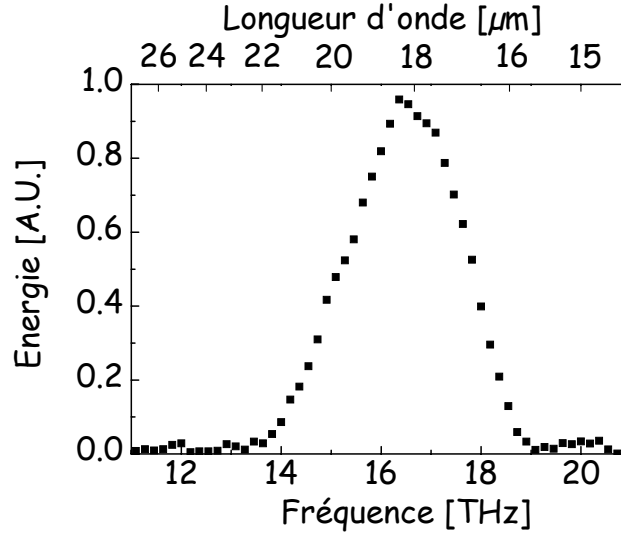


FIG. 2.11 : Spectre des impulsions engendrées dans un cristal de CdSe. La technique utilisée pour cette mesure est décrite dans la section 2.2.2.3 page 117.

2.2 Caractérisation des impulsions

Dans cette section, nous présentons différentes méthodes de caractérisation d'impulsions infrarouges. Nous décrivons successivement la mesure du spectre, de la durée, puis de la phase spectrale des impulsions. Dans chacun des cas, nous présentons rapidement l'ensemble des techniques fréquemment utilisées, puis nous décrivons précisément la méthode que nous avons choisie et sa mise en œuvre.

2.2.1 Mesure du spectre

La mesure du spectre est particulièrement importante pour les expériences d'ascension vibrationnelle. En effet, nous réaliserons des expériences pompe-sonde résolues spectralement, dans lesquelles la pompe et la sonde sont deux faisceaux infrarouges. En d'autres termes, la détection d'une population dans les états vibrationnels excités reposera sur la mesure d'un spectre infrarouge. Il est donc primordial de disposer d'une mesure de spectre avec un rapport signal sur bruit élevé.

2.2.1.1 Description et comparaison des différentes techniques de mesure d'un spectre infrarouge

Trois techniques sont principalement utilisées pour mesurer le spectre d'impulsions infrarouges : la spectrométrie à réseau (ou à prisme), la somme de fréquences avec une impulsion visible monochromatique et la spectroscopie par transformée de Fourier. Dans cette section, nous décrivons et comparons ces trois méthodes.

Spectrométrie à réseau La spectrométrie à réseau (ou à prisme) est la technique la plus fréquemment utilisée dans le visible. Un schéma de principe est représenté sur la figure 2.12. Le réseau est utilisé pour séparer angulairement les composantes spectrales de la lumière. Le détecteur est placé sur l'image géométrique de la fente d'entrée, c'est-à-dire à l'endroit où les composantes spectrales du faisceau sont séparées spatialement (*N.B.* : le détecteur est alors dans le plan de Fourier, comme le masque de phase du dispositif de mise en forme schématisé sur la figure C.1). Il existe deux types de spectromètres à réseaux : les premiers comportent une barrette de détecteurs, ce qui permet d'acquérir la totalité du spectre avec une seule impulsion laser (on parle alors de fonctionnement «monocoup»). Les seconds comportent un détecteur monocal : le réseau doit alors être tourné entre chaque point de mesure ; par conséquent l'acquisition d'un spectre complet nécessite au moins autant d'impulsions qu'il y a de points à mesurer. Dans le visible, les spectromètres à réseau sont pour la plupart du premier type : ils contiennent une barrette de détecteurs CCD, qui sont à la fois fiables et très sensibles. Dans l'infrarouge, par contre, les détecteurs multicanaux étaient jusqu'à présent peu sensibles et d'une technologie peu fiable malgré un coût très élevé.

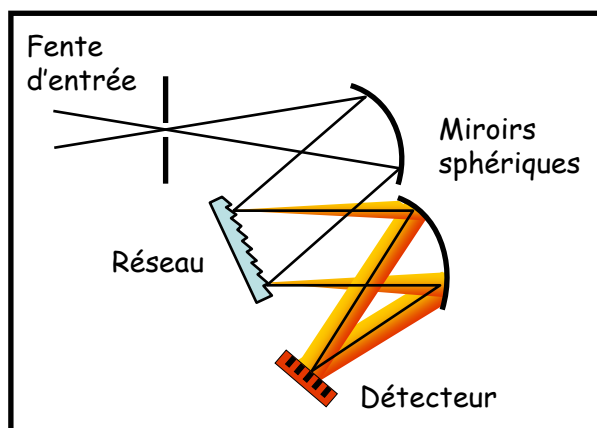


FIG. 2.12 : Schéma simplifié d'un spectromètre à réseau.

Somme de fréquences avec une impulsion visible quasi-monochromatique Une technique alternative consiste à réaliser la somme de fréquences entre l'impulsion infrarouge à caractériser et une impulsion visible quasi-monochromatique, de longueur d'onde connue. On

mesure alors le spectre de l'impulsion issue de la somme de fréquences avec un spectromètre visible à réseau : si l'efficacité de l'interaction non-linéaire est indépendante de la longueur d'onde infrarouge (à l'intérieur du spectre mesuré), ce spectre est simplement le spectre infrarouge décalé de la fréquence de l'impulsion visible. La résolution de la mesure est limitée à la fois par la largeur spectrale de l'impulsion visible et par la résolution du spectromètre à réseau. Ce type de mesure a été introduit par Heilweil *et al.* pour caractériser des impulsions infrarouges autour de $3\ \mu\text{m}$ [96] : les impulsions infrarouges étaient mélangées avec des impulsions visibles à $658\ \text{nm}$ dans un cristal de LiIO_3 . Les impulsions visibles, issues d'un laser à colorant, avaient une durée de $3\ \text{ps}$ et une largeur spectrale de $3\ \text{cm}^{-1}$: elles étaient le principal facteur limitant la résolution spectrale (qui était de $4\ \text{cm}^{-1}$). Cette expérience n'a jamais été réalisée pour des longueurs d'onde de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$.

Plutôt que de disposer d'un laser monochromatique dédié à cette mesure spectrale, Iaconis et Walmsley proposent d'effectuer la somme ou la différence de fréquences avec une impulsion à $800\ \text{nm}$ étirée (qui est souvent disponible, puisque la plupart des sources infrarouges utilisent une source primaire Ti:Sa) [97]. L'approche qu'ils proposent permet de plus d'avoir accès à la phase spectrale de l'impulsion infrarouge.

Spectroscopie par Transformée de Fourier La spectroscopie par TF (transformée de Fourier) est une technique assez largement utilisée dans le domaine infrarouge. Elle est décrite en détail dans la référence [98]. Un schéma de principe est représenté sur la figure 2.13. Le spectromètre se réduit à un interféromètre de Michelson, dont on fait varier le délai τ entre les deux bras. À l'aide d'un détecteur monocanal, on enregistre l'intensité lumineuse à la sortie de l'interféromètre en fonction du délai τ : ce signal est proportionnel à l'autocorrélation interférométrique du premier ordre du champ électrique à caractériser.

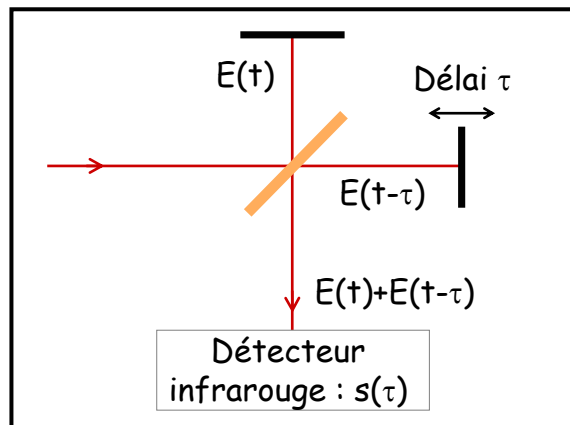


FIG. 2.13 : Schéma simplifié d'un spectromètre par transformée de Fourier.

En faisant intervenir le champ complexe $\mathcal{E}$, le signal mesuré par le détecteur s'écrit :

$$s(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t - \tau)|^2 dt \quad (2.18)$$

$$= 2I + \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t - \tau)dt + c.c. \quad (2.19)$$

où $c.c.$ désigne le complexe conjugué et I l'intensité : $I = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t)|^2 dt$. On détermine ensuite la transformée de Fourier de ce signal :

$$s(\omega) = 4\pi I\delta(\omega) + |\mathcal{E}(\omega)|^2 + |\mathcal{E}(-\omega)|^2 \quad (2.20)$$

Cette transformée de Fourier est donc la somme de trois composantes centrées aux fréquences 0, $+\omega_0$ et $-\omega_0$ (si ω_0 est la fréquence centrale de l'impulsion). La composante centrée à $+\omega_0$ représente l'intensité spectrale du champ à caractériser.

Le spectromètre par transformée de Fourier contient un détecteur monocanal. L'acquisition d'un spectre complet nécessite donc un grand nombre d'impulsions : chacune permet de construire un point de la courbe d'autocorrélation. Notons que la plage temporelle à l'intérieur de laquelle varie le délai τ fixe la résolution spectrale de la mesure, tandis que le pas avec lequel on échantillonne la courbe d'autocorrélation du champ détermine la plage de fréquences sur laquelle le spectre est mesuré.

Comparaison des différentes techniques en terme de rapport signal sur bruit :

Comparons tout d'abord les performances d'un spectromètre par transformée de Fourier et d'un spectromètre à réseau, dans le cas où ce dernier comporte un détecteur monocanal. Pour les deux types de techniques, plusieurs impulsions doivent être utilisées pour mesurer la totalité du spectre. Cependant, pour un nombre d'impulsions et une énergie par impulsion identiques, la spectroscopie par TF conduit à un rapport signal sur bruit plus élevé que la spectrométrie à réseau. Ceci représente l'avantage de Fellgett [98], qui stipule que chacun des points d'acquisition (pour chaque délai τ) contient des informations sur l'ensemble du spectre : la totalité de l'énergie de chaque impulsion contribue à la mesure. Dans un spectromètre à réseau, par contre, le spectre est spatialement dispersé au niveau du détecteur : seule une composante spectrale est mesurée à la fois, le reste de l'énergie de l'impulsion étant perdu. Si N est le nombre de points à mesurer dans le spectre, il faut faire une acquisition N fois plus longue avec un spectromètre à réseau qu'avec un spectromètre par TF pour obtenir le même rapport signal sur bruit, toutes choses étant égales par ailleurs (voir la section IV du chapitre 7 dans la référence [98]).

Cet inconvénient du spectromètre à réseau disparaît lorsque celui-ci comporte un détecteur multicanal. Dans ce cas, en effet, toute l'énergie de l'impulsion contribue à la mesure, et le rapport signal sur bruit est identique pour les deux techniques. Le spectromètre à réseau conduit même à un rapport signal sur bruit plus élevé dans deux situations :

- **lorsque le bruit à la sortie du détecteur est limité par les fluctuations d'énergie du laser.** Pour le spectromètre à réseau, ce type de bruit conduit à des fluctuations

d'intensité identiques sur chacun des pixels du détecteur, et ne nuit donc pas à la qualité du spectre mesuré. Le spectromètre par TF est beaucoup plus sensible à ces fluctuations, qui déterminent directement le bruit de la courbe d'autocorrélation, et donc du spectre. Cependant, il est possible de corriger ces variations d'énergie en enregistrant l'intensité d'un faisceau référence, prélevé avant le spectromètre, et en divisant chaque point de mesure par l'intensité de cette référence. Les deux dispositifs retrouvent alors des rapports signal sur bruit similaires, limités essentiellement par le bruit électronique du détecteur.

- **lorsque les impulsions à caractériser sont très énergétiques.** La saturation du détecteur multicanal du spectromètre à réseau intervient pour des impulsions plus énergétiques que celle du détecteur monocanal du spectromètre par transformée de Fourier¹³ (l'énergie étant répartie sur plusieurs pixels). De façon générale, si on doit atténuer le faisceau incident sur le spectromètre par transformée de Fourier d'un facteur η , il faut augmenter le temps d'acquisition du même facteur pour retrouver le rapport signal sur bruit obtenu avec le spectromètre à réseau.

La méthode de somme de fréquences est difficile à inclure dans cette comparaison, puisqu'elle n'a jamais été mise en œuvre pour des longueurs d'ondes supérieures à $3\ \mu\text{m}$. Cependant, elle est attrayante car elle permet l'utilisation d'un spectromètre visible comportant un détecteur multicanal très sensible et peu bruyant (matrices CCD).

Quelques avantages de la spectroscopie par TF : Le spectromètre par TF présente plusieurs avantages :

- Il est facile à mettre en œuvre et son coût est peu élevé (justement à cause du détecteur monocanal...).
- Sa résolution spectrale est facilement ajustable par le contrôle du délai τ maximal.
- Sa plage d'acceptance spectrale est très étendue, puisque ce spectromètre ne contient aucun élément sélectif en fréquences. Dans le cas du spectromètre à réseau, par contre, il faut adapter le réseau à la gamme de longueurs d'onde étudiée.
- La spectrométrie par transformée de Fourier présente aussi l'avantage de «Jacquinot», qui stipule que pour une même résolution spectrale, l'interféromètre peut être attaqué avec un faisceau d'angle solide plus grand que le réseau du monochromateur [98].
- Enfin, le spectromètre par TF peut être facilement transformé en autocorrélateur pour mesurer la durée des impulsions (voir section 2.2.2).

Compte tenu de cette étude et des inconvénients des détecteurs infrarouges multicanaux (essentiellement leur coût élevé et le trop petit nombre de pixels sur les modèles disponibles lorsque ces travaux ont débutés), nous avons choisi de mesurer le spectre de nos impulsions infrarouges à l'aide d'un spectromètre par transformée de Fourier. Dans la section suivante, nous décrivons sa mise en œuvre.

13. Nous nous plaçons dans le cas où le détecteur multicanal du spectromètre à réseau est constitué de plusieurs détecteurs monocanaux identiques à celui du spectromètre par transformée de Fourier.

2.2.1.2 Mise en œuvre de notre spectromètre par transformée de Fourier

Description de l'interféromètre Le spectromètre par transformée de Fourier que nous avons mis en œuvre est schématisé sur la figure 2.14. La figure 2.15 en montre une photographie. L'interféromètre de Michelson comporte deux lames séparatrices identiques, l'une étant utilisée pour la séparation des faisceaux et l'autre pour leur recombinaison. Ces lames sont réalisées sur un substrat de ZnSe, transparent de 550 nm à 20 μm environ. Leur face avant réfléchit 50 % de la lumière dans l'infrarouge, tandis que leur face arrière est traitée antireflet (de 3 à 12 μm). Elles sont orientées de manière opposée pour minimiser la dispersion introduite dans les faisceaux circulant dans les deux bras de l'interféromètre : chaque faisceau n'est transmis qu'une seule fois par l'une de ces lames. L'utilisation de deux lames semi-réfléchissantes (plutôt qu'une seule) permet aussi de s'affranchir d'un défaut de planéité de ces lames¹⁴. Les miroirs de renvois sont montés sur des coins de cube, ce qui rend l'interféromètre peu sensible à un défaut d'alignement. La position de l'un de ces coins de cube oscille au cours du temps grâce à un pot vibrant, alimenté par une tension triangulaire issue d'un générateur basse-fréquence. Le mouvement du pot vibrant n'est pas synchronisé avec le laser. Son excursion maximale est de ± 3 mm, ce qui correspond à un délai maximal entre les deux impulsions de ± 10 ps : la meilleure résolution spectrale du spectromètre est donc de $5 \cdot 10^{-2}$ THz, *i.e.* 1.7 cm^{-1} ($= 1/6 \text{ mm}$). Après recombinaison, les faisceaux issus de chacun des deux bras sont focalisés au moyen d'une lentille en ZnSe sur un détecteur infrarouge de HgCdTe (ou MCT).

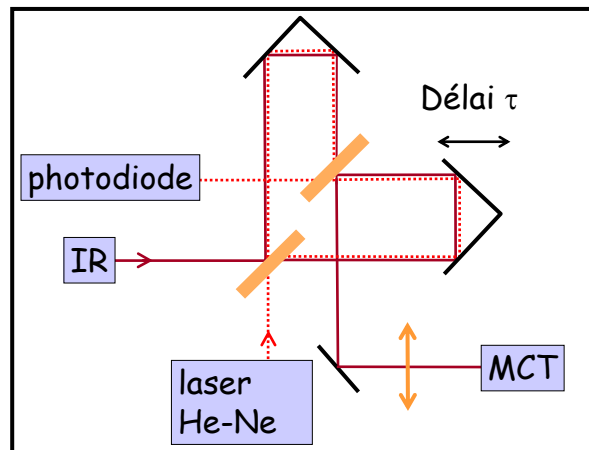


FIG. 2.14 : Mise en œuvre du spectromètre par transformée de Fourier. Le détecteur infrarouge est un détecteur MCT, fourni par Judson (de référence : J15D22-M200-S01M-10). Les lames séparatrices semiréfléchissantes sont fournies par la société Lambda Research Optics. Elles sont traitées antireflet de 3 à 12 μm sur la face arrière, et ont un coefficient de réflexion $R=50\%$ environ pour la face avant.

14. Dans une première version, l'interféromètre ne comportait qu'une seule lame séparatrice, servant à la fois à la séparation et à la recombinaison des deux impulsions. Son défaut de planéité (elle avait la forme d'un ménisque convergent) introduisait des franges spatiales sur le faisceau issu de l'interféromètre. Pour remédier à ce problème, nous avons coupé la lame en deux, contrôlant ainsi l'orientation de chaque demi-lame.

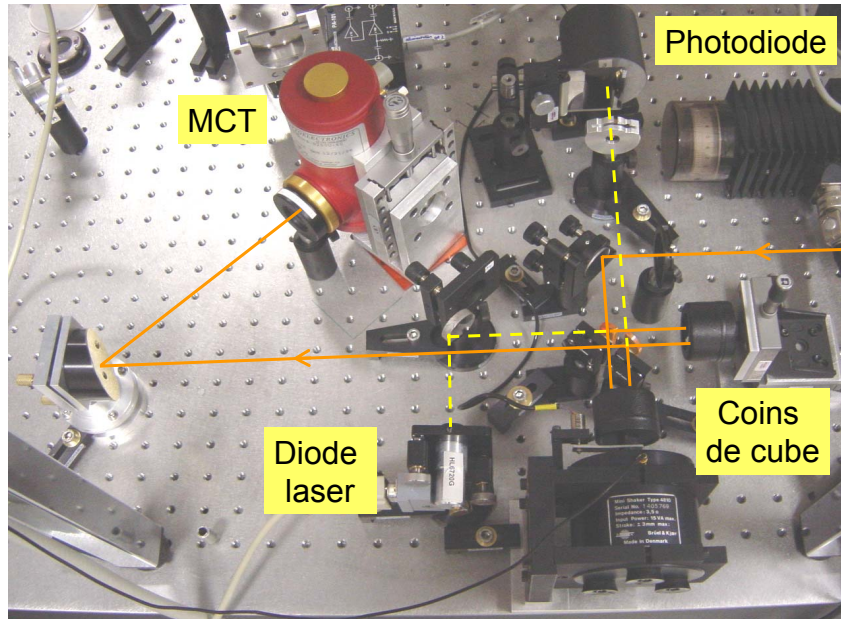


FIG. 2.15 : Photographie (un peu ancienne) de notre spectromètre par transformée de Fourier : la diode laser est maintenant remplacée par un laser Hélium:Néon, qui est plus stable et a un mode spatial plus proche du mode gaussien TEM 00. Le miroir parabolique est aujourd'hui remplacé par une lentille en ZnSe.

Mesure de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre Le mouvement du pot vibrant n'étant pas contrôlé avec une précision interférométrique (loin s'en faut), nous devons mesurer précisément la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre. Pour cela, nous utilisons un laser continu visible (un laser à Hélium:Néon) qui suit exactement le même trajet que les faisceaux infrarouges dans l'interféromètre (voir figures 2.14 et 2.15). Nous enregistrons les franges d'interférences de ce laser au moyen d'une photodiode, et nous en déduisons la différence de marche dans l'interféromètre grâce à un algorithme décrit dans l'annexe B page 207. Le point le plus délicat est l'identification des points de rebroussements du pot vibrant, qu'il faut distinguer de simples ralentissements. Théoriquement, cette distinction est rendue possible par l'unicité d'une trajectoire mécaniquement acceptable conduisant aux franges d'interférences enregistrées. Cette trajectoire peut être déterminée de manière empirique, par une connaissance *a priori* de la forme de la course du pot vibrant.

Si le système d'acquisition fonctionne à la même cadence que la source infrarouge (1 kHz) et que l'on veut échantillonner correctement les franges du laser Hélium:Néon (c'est-à-dire avoir au minimum deux points de mesure par frange), le déplacement du pot vibrant doit se faire très lentement : typiquement, sa période d'oscillation doit être de plusieurs secondes. Son mouvement est alors peu uniforme, et l'algorithme qui permet de retrouver la phase est peu fiable. Le système d'acquisition est donc synchronisé par une horloge externe plus rapide, à 32 kHz. Cette horloge est divisée par 32 pour déclencher l'amplificateur régénératif du Hurricane et (par

conséquent) la source infrarouge. L'acquisition d'un interférogramme se déroule donc de la façon suivante : les franges d'interférences du laser Hélium:Néon sont échantillonnées à une cadence de 32 kHz, ce qui permet de connaître la différence de marche dans l'interféromètre à cette même cadence, avec une précision meilleure que la longueur d'onde du laser Hélium:Néon (632.8 nm). Une fois sur 32, la synchronisation du système d'acquisition s'accompagne d'un tir laser : nous mesurons l'intensité de l'impulsion infrarouge après transmission à travers l'interféromètre. La connaissance du délai τ entre les deux bras de l'interféromètre permet alors de construire un point de la courbe d'autocorrélation. Ainsi, les tirs laser surviennent pour des délais aléatoires, et la courbe d'autocorrélation se construit progressivement.

2.2.1.3 Résultats

Exemple de mesure d'un spectre centré autour de $10\ \mu\text{m}$ La figure 2.16 montre les résultats obtenus pour un spectre centré autour de $10\ \mu\text{m}$ et un temps d'acquisition d'une minute. La courbe du haut représente le signal $s(\tau)$ enregistré sur le détecteur MCT en fonction du délai τ entre les deux bras de l'interféromètre¹⁵ : il s'agit donc de l'autocorrélation interférométrique du premier ordre du champ électrique. La transformée de Fourier de ce signal donne l'intensité spectrale de l'impulsion, représentée sur la courbe du bas. Nous obtenons un spectre gaussien, centré à 28.3 THz ($943\ \text{cm}^{-1}$). Sa largeur à mi-hauteur est de 4.8 THz ($160\ \text{cm}^{-1}$). Ce spectre est mesuré avec un bruit relatif inférieur au pourcent, et une résolution spectrale de 0.7 THz ($24\ \text{cm}^{-1}$).

Performances du spectromètre réalisé :

Rapidité, résolution et rapport signal sur bruit : Nous devons faire un compromis entre le temps d'acquisition, la résolution spectrale de la mesure et son rapport signal sur bruit. Par exemple, pour améliorer la résolution d'un facteur deux, il faut augmenter la course du pot vibrant d'un facteur deux : pour un même rapport signal sur bruit, l'acquisition du spectre prend alors deux fois plus de temps.

Nous avons fait varier la résolution entre 0.1 et 1 THz (*i.e.* 3 et $30\ \text{cm}^{-1}$), selon les besoins expérimentaux. Pour améliorer la résolution, nous augmentons la course du pot vibrant tout en ralentissant sa cadence, de manière à ce que sa vitesse maximale reste à peu près constante. En effet, si cette vitesse est trop importante, les franges d'interférences du laser Hélium:Néon ne sont pas échantillonnées correctement. Généralement, le pot vibrant oscille avec une cadence de quelques Hertz, (la cadence minimale est de l'ordre de 1 Hz pour une résolution de 0.1 THz).

Pour une résolution de l'ordre de 0.7 THz (comme sur la figure 2.16), 2 secondes suffisent pour enregistrer un spectre avec un bruit relatif de l'ordre de 10 % : cela permet d'optimiser la position et la largeur du spectre en temps réel. De plus, seule une faible partie (inférieure à 0.01 %) du faisceau infrarouge total est nécessaire à la mesure du spectre ; cette mesure peut

15. on a retiré la composante continue correspondant à la somme des intensités dans les deux bras de l'interféromètre

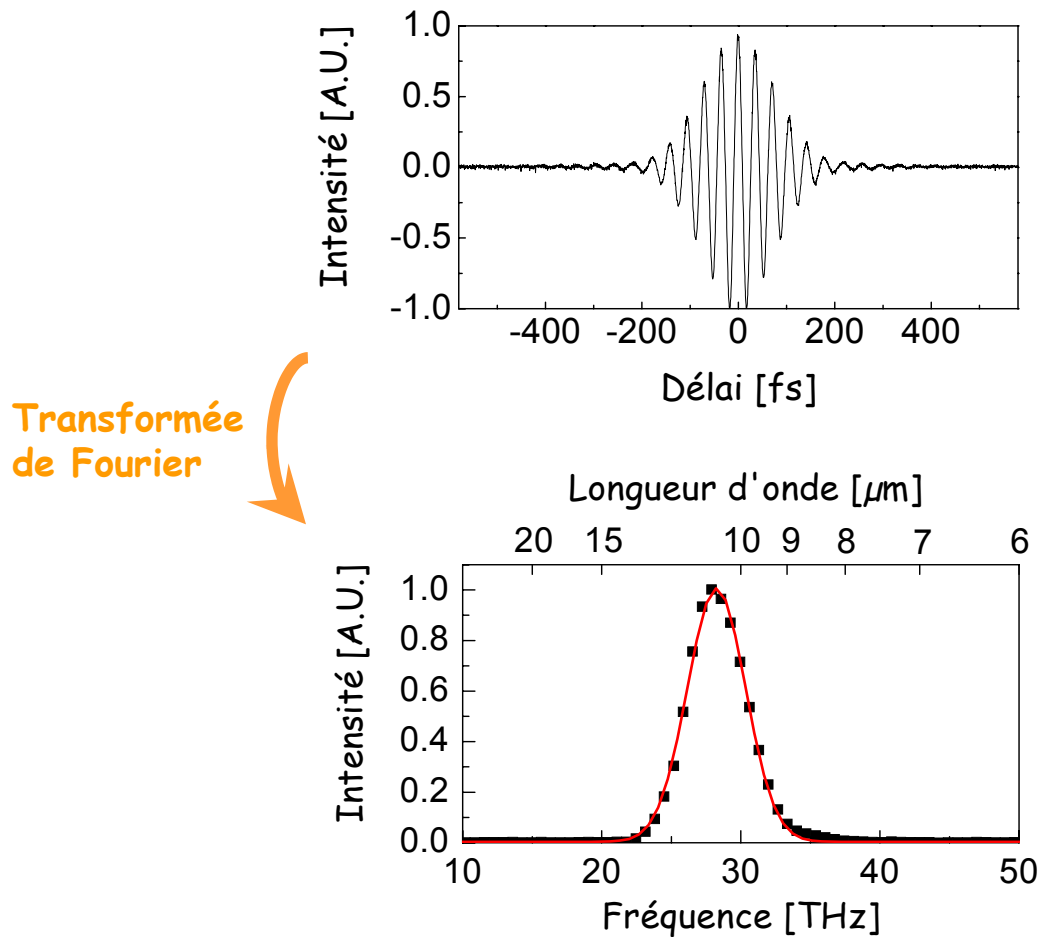


FIG. 2.16 : Mesure du spectre d'une impulsion infrarouge centrée autour de $10\ \mu\text{m}$. La courbe du haut montre l'autocorrélation du premier ordre du champ électrique, tandis que celle du bas montre son intensité spectrale : les carrés sont les résultats expérimentaux et la ligne continue représente un ajustement par une gaussienne. Remarque : cette impulsion infrarouge a été engendrée par différence de fréquences dans un cristal de GaSe, avec un accord de phase de type II.

donc servir de contrôle, et se dérouler en même temps qu'une expérience utilisant la majeure partie du faisceau.

Pour les expériences d'ascension vibrationnelle dans l'Hémoglobine, nous mesurons les spectres infrarouges avec une résolution de 3 cm^{-1} . Nous obtenons un bruit relatif de 0.7 à 0.8 % pour une acquisition de 5 minutes. Ce bruit relatif diminue comme la racine carrée du temps d'acquisition (par exemple, il est de l'ordre de 0.3 % pour une acquisition de 30 minutes).

Accordabilité : Le spectromètre permet de caractériser des impulsions de longueurs d'onde comprises entre 1 et $15 \mu\text{m}$ environ, sans rien changer au dispositif. En particulier, il permet de mesurer les spectres des impulsions signal, complémentaire et infrarouge sur toute la plage d'accordabilité de la source. Son domaine de fonctionnement est limité par la lame de ZnSe (pour les grandes longueurs d'onde) et par le détecteur infrarouge (pour les courtes longueurs d'onde).

Nous supposons que la réponse du détecteur ainsi que la transmission de la lame séparatrice sont constantes au sein du spectre de chaque impulsion mesurée : par conséquent, il n'est pas nécessaire de calibrer le spectromètre en amplitude. L'étalonnage, quant à lui, se fait naturellement grâce au laser Hélium:Neon qui mesure de la différence de marche.

Limitations et quelques améliorations possibles

Rapport signal sur bruit : Ce spectromètre est bien adapté pour caractériser des impulsions ou pour optimiser un spectre en temps réel. Ses limites apparaissent dès que la mesure nécessite à la fois un rapport signal sur bruit très élevé et une résolution spectrale très fine. En effet, comme nous sommes obligés d'atténuer les impulsions infrarouges avant de mesurer leur spectre, nous pourrions faire des acquisitions beaucoup plus courtes avec un spectromètre à réseau comportant un détecteur multicanal, par exemple (voir section 2.2.1.1 page 106). Dans l'avenir, nous chercherons à mettre en place une mesure du spectre par somme de fréquences avec une impulsion à 800 nm étirée, ce qui devrait permettre de diminuer considérablement les temps d'acquisition.

Résolution ultime : Une autre limite de ce spectromètre est sa résolution ultime, imposée par la course maximale du pot vibrant. Une amélioration consisterait à remplacer le pot vibrant par une platine de translation commandée par un moteur à courant continu. La course du miroir pourrait alors être programmée très précisément au moyen d'un microcontrôleur. Sa trajectoire serait complètement linéaire, et la position des points de rebroussement plus facile à identifier.

2.2.2 Mesure de la durée des impulsions

2.2.2.1 Principe et mise en œuvre

Pour mesurer la durée des impulsions, nous enregistrons l'autocorrélation du second ordre du champ électrique. La mise en œuvre expérimentale se fait très facilement à partir du spectromètre par transformée de Fourier décrit dans la section précédente. En effet, il suffit d'intercaler, entre l'interféromètre et le détecteur, un cristal doubleur et un filtre éliminant l'onde fondamentale. Le schéma expérimental complet est représenté sur la figure 2.17.

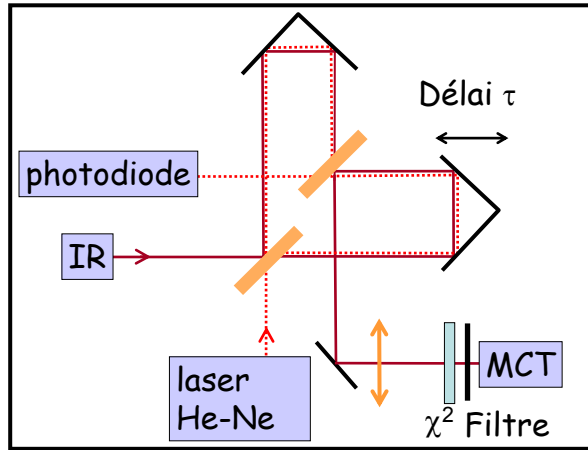


FIG. 2.17 : Schéma expérimental utilisé pour la mesure de durée. Nous avons repris le schéma du spectromètre par transformée de Fourier, en ajoutant un cristal doubleur et un filtre. Le cristal doubleur est un cristal de GaAs d'épaisseur 100 μm , taillé suivant la direction 111. Le filtre est un filtre passe-bas (en longueur d'onde) éliminant l'onde fondamentale et transmettant l'onde doublée. Nous disposons de 2 filtres différents, de longueurs d'onde de coupure 4 μm et 6 μm . Ces filtres sont fournis par Spectrogon. Ils permettent de caractériser des impulsions dont la longueur d'onde centrale est comprise entre 4.5 μm et 11 μm .

Le signal mesuré sur le détecteur est proportionnel à l'autocorrélation du second ordre du champ électrique. Il s'écrit :

$$s^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t - \tau)|^4 dt \quad (2.21)$$

En introduisant l'intensité $I(t) = |\mathcal{E}(t)|^2$ et $I = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt$, ce signal s'écrit encore :

$$s^{(2)}(\tau) = \underbrace{2I + 4 \int_{-\infty}^{+\infty} [I(t)I(t - \tau)] dt}_{\text{fréquence nulle}} + \underbrace{2 \int_{-\infty}^{+\infty} [I(t) + I(t - \tau)] [\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t - \tau) + c.c.] dt}_{\text{fréquences } +\omega_0 \text{ et } -\omega_0} + \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} [\mathcal{E}^2(t)\mathcal{E}^{*2}(t - \tau) + c.c.] dt}_{\text{fréquences } +2\omega_0 \text{ et } -2\omega_0} \quad (2.22)$$

La transformée de Fourier de ce signal est la somme de 5 composantes, centrées aux fréquences $0, \pm\omega_0$ et $\pm 2\omega_0$. La composante à $+2\omega_0$ représente le spectre du faisceau doublé. Elle sera utilisée dans la suite pour retrouver la phase spectrale de l'impulsion. A ce stade, c'est le terme centré autour de la fréquence nulle qui nous intéresse. En effet, il correspond à la transformée de Fourier de l'autocorrélation de l'intensité : $\int_{-\infty}^{+\infty} [I(t)I(t - \tau)] dt$. Nous isolons ce terme en multipliant les parties réelles et imaginaires de la transformée de Fourier par une fonction supergaussienne, centrée autour de la fréquence nulle. Une transformée de Fourier inverse permet alors d'obtenir l'autocorrélation de l'intensité. Pour en déduire la durée de l'impulsion, il faut supposer que le profil temporel du faisceau est connu (par exemple, qu'il est gaussien).

Remarque : Pour extraire l'autocorrélation de l'intensité, il est possible d'utiliser une méthode optique (plutôt que numérique). Par exemple, on peut réaliser un accord de phase non-colinéaire entre les faisceaux issus des deux voies de l'autocorrélateur. On sélectionne alors le faisceau qui se propage sur la diagonale des deux faisceaux pompes : son intensité est directement proportionnelle à l'autocorrélation recherchée. Nous verrons dans la section 3.1.2.3 page 145 que ce dispositif est déjà inclus dans notre expérience pompe-sonde, et nous l'utiliserons souvent pour mesurer la durée des impulsions. Une autre manière d'extraire directement l'autocorrélation de l'intensité est de tourner la polarisation du faisceau circulant dans l'une des voies de l'autocorrélateur (au moyen d'une lame $\lambda/2$), et de réaliser un accord de phase de type II dans le cristal. Cependant, il est difficile de se procurer une lame $\lambda/2$ qui fonctionne simultanément à toutes les longueurs d'ondes infrarouges. De plus, ces deux solutions imposent des modifications importantes par rapport au spectromètre par transformée de Fourier décrit dans la section 2.2.1.2 page 108 : nous préférons donc isoler l'autocorrélation en intensité en utilisant le traitement numérique précédemment décrit.

Mise en œuvre : Le cristal doubleur utilisé est un cristal de GaAs taillé suivant la direction 111. Comme ce cristal n'est pas biréfringent, aucun accord de phase n'est réalisé. Par conséquent, le cristal peut être utilisé en incidence normale, ce qui rend l'expérience très facile à mettre en œuvre. Son épaisseur est suffisamment faible ($100 \mu\text{m}$) pour que l'efficacité non-linéaire soit constante sur la totalité du spectre de l'impulsion à caractériser.

Même sans accord de phase, l'efficacité du doublage de fréquences est relativement élevée : moins de 10 % du faisceau infrarouge est nécessaire à cette mesure de durée. Avec des impulsions d'énergie plus faible, nous pourrions utiliser des cristaux de GaSe ou de AgGaS_2 , dans lesquels un accord de phase permettrait d'accroître l'énergie du second harmonique. Il faudrait cependant prendre garde à ce que l'efficacité non-linéaire soit constante sur l'ensemble du spectre de l'onde fondamentale, pour que la durée de l'autocorrélation soit limitée par la durée des impulsions à caractériser et non pas par l'accord de phase.

2.2.2.2 Résultats obtenus

Reprenons l'impulsion centrée autour de $10\ \mu\text{m}$ dont nous avons mesuré le spectre (voir figure 2.16 page 111), et mesurons sa durée. La figure 2.18 montre le signal $s^{(2)}(\tau)$ recueilli sur le détecteur infrarouge de l'autocorrélateur, en fonction du délai τ entre les deux voies. Il s'agit donc de l'autocorrélation interférométrique du second ordre du champ électrique. Un temps d'acquisition d'une minute a été nécessaire pour l'obtention de ce signal.

La figure 2.19 montre l'amplitude de la transformée de Fourier de $s^{(2)}(\tau)$. Comme prévu par le calcul, cette transformée de Fourier est la somme de 5 termes, centrés aux fréquences $0, \pm\omega_0$ et $\pm 2\omega_0$. La transformée de Fourier inverse du terme centré à la fréquence nulle est représentée sur la figure 2.20 : il s'agit donc de l'autocorrélation de l'intensité de l'impulsion. La largeur à mi-hauteur de cette autocorrélation est de 140 fs : en supposant que le profil temporel de l'impulsion est gaussien, on en déduit que la durée de l'impulsion est de 100 fs environ¹⁶.

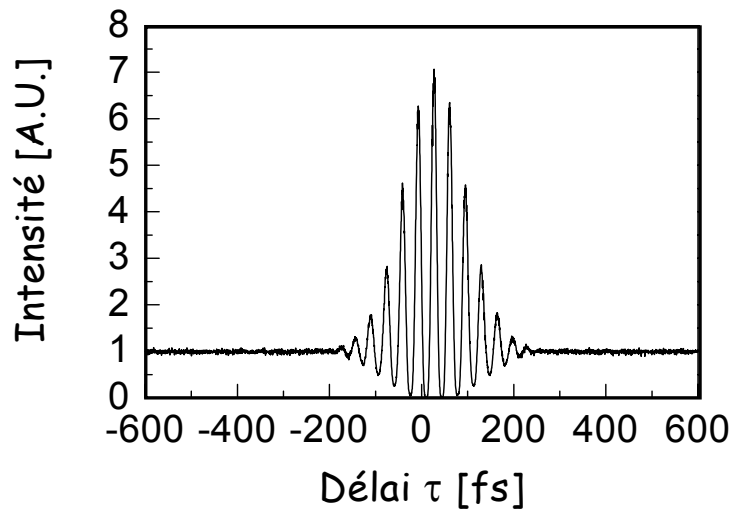


FIG. 2.18 : Autocorrélation interférométrique du second ordre d'une impulsion centrée autour de $\lambda = 10\ \mu\text{m}$.

L'autocorrélation interférométrique du second ordre comme «source» de la phase spectrale? Une expérience de contrôle cohérent nécessite souvent la connaissance complète de l'impulsion excitatrice, c'est-à-dire la mesure de l'amplitude et la phase spectrale du champ électrique. L'amplitude peut être mesurée grâce au spectromètre par transformée de Fourier précédemment décrit. Quant à la phase spectrale, elle peut théoriquement être extraite des autocorrélations interférométriques du second ordre (comme celle représentée sur la figure 2.18), si l'on connaît déjà l'amplitude spectrale. En effet, Naganuma a démontré que la connaissance de l'amplitude spectrale, de l'autocorrélation en intensité et du spectre du champ doublé déterminait le champ électrique de manière unique, à l'inversion du temps près [99]. Comme le

¹⁶. Cette valeur correspond à la largeur à mi-hauteur de la courbe d'intensité temporelle.

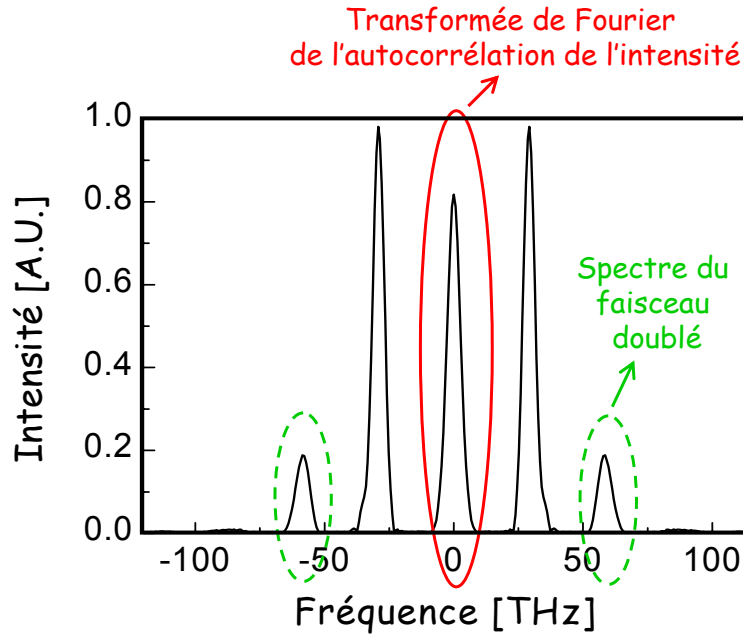


FIG. 2.19 : Transformée de Fourier (en amplitude) de la courbe représentée sur la figure 2.18.

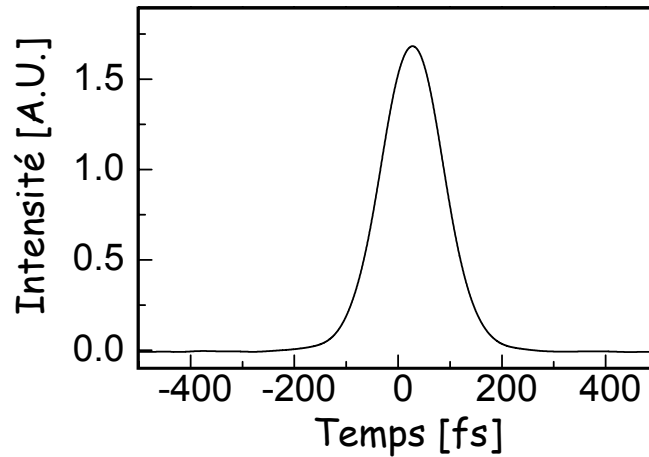


FIG. 2.20 : Autocorrélation de l'intensité d'une impulsion centrée autour de $\lambda = 10 \mu\text{m}$. La largeur à mi-hauteur de cette autocorrélation est de 140 fs : l'impulsion a donc une durée de 100 fs si son profil temporel est gaussien. Le spectre de cette impulsion est représenté sur la figure 2.16 page 111 : il a une largeur à mi-hauteur de 4.8 THz. Si elle était limitée par transformée de Fourier, cette impulsion aurait donc une durée de 92 fs.

spectre du champ doublé est présent dans l'autocorrélation interférométrique du second ordre, un algorithme itératif peut être utilisé pour retrouver la phase spectrale. Cependant, ces algorithmes itératifs sont peu robustes, et souvent peu fiables (ils convergent quelquefois vers des solutions erronées) [100]. Il est donc préférable de mettre en œuvre une mesure «optique» de la phase spectrale, et de vérifier la validité du résultat obtenu en utilisant l'autocorrélation interférométrique du second ordre.

Avant de décrire différentes mesures de phase spectrale, nous allons montrer comment utiliser un dispositif similaire à l'autocorrélateur décrit dans cette section pour mesurer le spectre d'impulsions centrées entre 16 et 20 μm .

2.2.2.3 Petite parenthèse : utilisation d'un dispositif similaire pour mesurer un spectre autour de 20 μm .

A cause des traitements des lames séparatrices en ZnSe, le spectromètre par transformée de Fourier ne permet pas de caractériser des impulsions de longueurs d'ondes proches de 20 μm , comme celles qui peuvent être engendrées dans un cristal de CdSe. A ces longueurs d'onde, il faut donc mesurer le spectre par une autre technique. Pour cela, nous reprenons une approche utilisée dans le cas d'impulsions infrarouges engendrées par redressement optique [101, 72] et par différence de fréquences [22] : celle-ci consiste à placer le cristal non-linéaire infrarouge après l'interféromètre, comme le cristal doubleur de l'autocorrélateur précédemment décrit. Les expériences [101, 72, 22] se font en géométrie non-colinéaire. Dans le cas du redressement optique, cette géométrie permet d'isoler le signal d'autocorrélation interférométrique du champ infrarouge. Pour la différence de fréquences, nous allons montrer que cette configuration n'est pas indispensable : en géométrie colinéaire, et sans utiliser de filtre éliminant les impulsions signal et complémentaire, une simple transformée de Fourier suffit pour isoler le spectre de l'onde infrarouge.

Le schéma complet du dispositif est représenté sur la figure 2.21.

Soit $\mathcal{E}_{\text{IR,TOT}}(t, \tau)$ le champ infrarouge complexe émis dans le cristal de CdSe. Nous supposons que seules les interactions de différences de fréquences entre une onde signal et une onde complémentaire sont efficaces, puisqu'elles seules vérifient la condition d'accord de phase. Le champ complexe infrarouge s'écrit donc :

$$\mathcal{E}_{\text{IR,TOT}}(t, \tau) = \alpha \chi^{(2)} [\mathcal{E}_s(t) \mathcal{E}_c^*(t) + \mathcal{E}_s(t) \mathcal{E}_c^*(t - \tau) + \mathcal{E}_s(t - \tau) \mathcal{E}_c^*(t) + \mathcal{E}_s(t - \tau) \mathcal{E}_c^*(t - \tau)] \quad (2.23)$$

Le champ total sur le détecteur s'exprime de la façon suivante :

$$\mathcal{E}_{\text{TOT}}(t, \tau) = \mathcal{E}_s(t) + \mathcal{E}_c(t) + \mathcal{E}_s(t - \tau) + \mathcal{E}_c(t - \tau) + \mathcal{E}_{\text{IR,TOT}}(t, \tau) \quad (2.24)$$

et le signal en sortie du détecteur est :

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}_{\text{TOT}}(t, \tau)|^2 dt \quad (2.25)$$

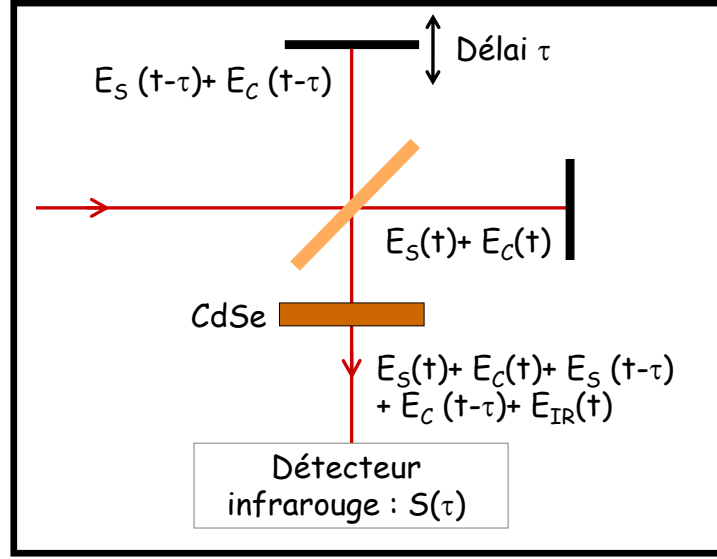


FIG. 2.21 : Dispositif utilisé pour la mesure d'un spectre centré autour de $\lambda = 20 \mu\text{m}$.

En ne conservant que les termes qui n'oscillent pas avec t et qui dépendent de τ , on obtient :

$$S(\tau) = S_0(\tau) + S_{\omega_{\text{IR}}}(\tau) + S_{\omega_s}(\tau) + S_{\omega_c}(\tau) + S_{\omega_s+\omega_c}(\tau) + c.c. \quad (2.26)$$

avec

$$\begin{aligned} S_0(\tau) &= A \int_{-\infty}^{+\infty} [|\mathcal{E}_s(t-\tau)\mathcal{E}_c^*(t)|^2 + |\mathcal{E}_s(t)\mathcal{E}_c^*(t-\tau)|^2] dt \\ S_{\omega_{\text{IR}}}(\tau) &= A \int_{-\infty}^{+\infty} [\mathcal{E}_s(t)\mathcal{E}_c^*(t)\mathcal{E}_s^*(t-\tau)\mathcal{E}_c(t-\tau)] dt \\ S_{\omega_s}(\tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_s(t)\mathcal{E}_s^*(t-\tau) [1 + A|\mathcal{E}_c(t)|^2 + A|\mathcal{E}_c(t-\tau)|^2] dt \\ S_{\omega_c}(\tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}_c(t)\mathcal{E}_c^*(t-\tau) [1 + A|\mathcal{E}_s(t)|^2 + A|\mathcal{E}_s(t-\tau)|^2] dt \\ S_{\omega_s+\omega_c}(\tau) &= A \int_{-\infty}^{+\infty} [\mathcal{E}_s(t)\mathcal{E}_s^*(t-\tau)\mathcal{E}_c(t)\mathcal{E}_c^*(t-\tau)] dt \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\text{et } A = (\alpha\chi^{(2)})^2 \quad (2.28)$$

(La transformée de Fourier de chaque terme de la forme $S_{\omega_k}(\tau)$ est centrée en ω_k).

Ce développement montre qu'il n'y a qu'une seule composante dont la transformée de Fourier est centrée à la fréquence ω_{IR} . Cette composante s'écrit : $S_{\omega_{\text{IR}}}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\mathcal{E}_{\text{IR}}(t)\mathcal{E}_{\text{IR}}^*(t-\tau)] dt$, où $\mathcal{E}_{\text{IR}}(t) = \mathcal{E}_s(t)\mathcal{E}_c^*(t)$. Sa transformée de Fourier est donc égale au spectre de l'onde infrarouge engendrée par différence de fréquences de l'onde signal et complémentaire d'un même bras de l'«autocorrélateur».

Le dispositif de la figure 2.21 permet donc de mesurer très simplement le spectre de l'onde infrarouge engendrée par différence de fréquences : il suffit d'enregistrer le signal sur le détecteur

en fonction du délai τ , de calculer la transformée de Fourier de ce signal, et de sélectionner le terme centré à la fréquence différence. Le résultat de cette mesure est représenté sur la figure 2.11 page 103.

2.2.3 Caractérisation complète des impulsions infrarouges : mesure de la phase spectrale au moyen du HOT SPIDER Temporel

2.2.3.1 Introduction générale sur la mesure de la phase spectrale

De nombreuses techniques permettent de mesurer la phase spectrale des impulsions visibles [102,103]. Certaines d'entre elles exigent une impulsion de référence bien caractérisée et de même support spectral que l'impulsion inconnue (c'est le cas par exemple de l'interférométrie spectrale [104,105,106,107] et de l'interférométrie temporelle [108]). Il existe aussi des techniques autoréférencées, les plus connues étant le FROG (Frequency-Resolved Optical Gating) [109] [110] et le SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction) [97,111]. On peut montrer que ces techniques autoréférencées doivent obligatoirement comporter un filtre linéaire stationnaire, un filtre non-stationnaire ou non-linéaire et un détecteur intégrateur [102].

Le FROG : La première version du FROG a été inventée par Trebino *et al.* en 1993 [109]. Il en existe aujourd'hui de nombreuses variantes [112,113,110]. Cette technique repose sur l'utilisation d'un porte optique («gate») avec laquelle l'impulsion inconnue est mélangée dans un cristal non-linéaire. La porte est souvent une réplique de l'impulsion inconnue, ou un produit de plusieurs répliques. L'impulsion issue du mélange de fréquences est ensuite envoyée dans un spectromètre, où l'on réalise l'acquisition de plusieurs spectres en faisant varier le délai τ entre la porte et l'impulsion inconnue. On obtient alors une carte à deux dimensions $F(\omega, \tau)$:

$$F(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t)g(t - \tau)e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.29)$$

($\mathcal{E}$ est le champ électrique à caractériser et g est la porte utilisée) A partir de cette carte bi-dimensionnelle, un algorithme itératif permet de retrouver la phase spectrale de l'impulsion.

Un avantage de cette technique de FROG est qu'elle peut être mise en place facilement à partir d'un montage pompe-sonde, souvent présent dans les expériences utilisant des impulsions ultracourtes. Cela permet la caractérisation de l'impulsion à l'endroit même où elle est utilisée.

Le SPIDER et quelques uns de ses dérivés : Le SPIDER est une technique plus récente : elle a été inventée par Walmsley *et al.* en 1998 [97,111]. Elle consiste à mélanger dans un cristal non-linéaire deux répliques de l'impulsion inconnue décalées d'un délai τ avec une impulsion étirée (voir figure 2.22). On utilise un accord de phase de type II ou un accord de phase non-colinéaire pour engendrer uniquement deux impulsions :

- l'impulsion de somme de fréquences entre la première réplique $\mathcal{E}(t)$ et l'impulsion étirée $\mathcal{E}_s(t)$. Le champ électrique correspondant s'écrit donc $\mathcal{E}(t)\mathcal{E}_s(t)$. On suppose que l'impulsion $\mathcal{E}_s$ est suffisamment étirée pour que sa fréquence soit constante (égale à ω_0) pendant le

passage de l'impulsion courte. Le terme de somme de fréquences s'écrit alors : $\mathcal{E}(t)e^{-i\omega_0 t}$; sa phase spectrale est égale à : $\varphi(\omega - \omega_0)$.

- l'impulsion de somme de fréquences entre la seconde réplique $\mathcal{E}(t - \tau)$ et l'impulsion étirée $\mathcal{E}_s(t)$, qui s'écrit : $\mathcal{E}(t - \tau)\mathcal{E}_s(t)$. En notant $\Delta\omega$ la variation de fréquence de l'impulsion étirée pendant le délai τ , ce champ s'écrit encore : $\mathcal{E}(t - \tau)e^{-i(\omega_0 + \Delta\omega)t}$. Sa phase spectrale est égale à : $\varphi(\omega - (\omega_0 + \Delta\omega)) + \omega\tau$.

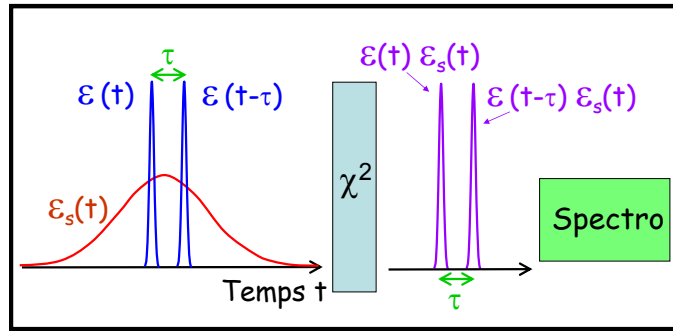


FIG. 2.22 : Schéma de principe du SPIDER conventionnel.

La superposition de ces deux impulsions est envoyée dans un spectromètre. On mesure alors la différence entre leurs phases spectrales en appliquant la technique d'interférométrie spectrale [104,105,106,107]. Si l'on connaît précisément le délai τ , on peut éliminer la pente $\omega\tau$ pour ne conserver que le terme $\varphi(\omega - (\omega_0 + \Delta\omega)) - \varphi(\omega - \omega_0)$: on en déduit alors facilement la phase spectrale de l'impulsion inconnue, par intégration ou par concaténation [97,111].

La technique de SPIDER permet donc une mesure directe de la phase spectrale. Cependant, elle est moins sensible que le FROG de second harmonique (par exemple), ce qui est un inconvénient pour la caractérisation d'impulsions faiblement énergétiques. Ce manque de sensibilité provient du fait qu'on réalise ici une interaction non-linéaire entre une impulsion courte et une impulsion étirée, de puissance crête relativement faible.

Pour remédier à ce manque de sensibilité, une technique homodyne a été inventée : il s'agit du HOT SPIDER (Homodyne Optical Technique for SPIDER) [114]. Cette technique connaît aussi une variante, prénommée «HOT SPIDER temporel», pour laquelle l'interférométrie spectrale est remplacée par l'interférométrie temporelle [115].

2.2.3.2 Les techniques utilisées dans l'infrarouge

Dans l'infrarouge moyen, plusieurs mesures de phase spectrale ont été mises en œuvre. Ces techniques peuvent être divisées en deux catégories, selon qu'elles utilisent une impulsion visible

de référence ou non¹⁷.

a. Techniques autoréférencées Les techniques autoréférencées ont été mises en œuvre pour caractériser des impulsions de longueurs d'onde inférieures ou égales à $5\ \mu\text{m}$. Il en existe quatre : le FROG faisant intervenir une porte en polarisation («polarization gate FROG»), le FROG de second harmonique, la mesure de phase au cours d'une expérience pompe sonde résolue spectralement, et le FROG en corrélation croisée.

«polarization gate FROG» : Dans cette technique, la trace FROG représente le spectre de l'autocorrélation du troisième ordre du champ électrique [116]. La porte utilisée s'écrit donc : $g(t) = |\mathcal{E}(t)|^2$. Le champ $\mathcal{E}(t) |\mathcal{E}(t - \tau)|^2$ est engendré par mélange à 4 ondes dans une lame de germanium. Son spectre est ensuite mesuré à l'aide d'un spectromètre à réseau comportant un détecteur monocanal. L'acquisition de la carte FROG nécessite donc la double variation du délai τ et de la fréquence mesurée dans le spectromètre, ce qui prend un temps considérable. De plus, cette mesure est peu sensible, puisqu'elle fait intervenir un effet non-linéaire du troisième ordre. Enfin, une partie de la lumière se dépolarise dans le germanium et crée un signal de fond, qu'il faut soustraire avant d'exploiter la carte FROG : cette étape supplémentaire nuit à la précision de la mesure.

FROG de deuxième harmonique : Pour remédier aux deux derniers inconvénients de la méthode précédente, une technique de FROG de second harmonique a été implémentée [117]. Dans cette technique, la porte est simplement une réplique de l'impulsion inconnue. Le schéma expérimental est représenté sur la figure 2.23. Il est identique à celui d'un autocorrélateur en intensité, à la différence que l'on mesure ici le spectre de l'onde doublée et non son énergie. Comme elle fait intervenir un effet non-linéaire du second ordre, cette technique est beaucoup plus sensible que la précédente : une énergie par impulsion de $100\ \mu\text{J}$ est suffisante pour réaliser la mesure. Par contre, l'acquisition d'une carte FROG prend 15 minutes, ce qui est relativement long. Ce temps serait largement réduit par l'utilisation d'une barrette de détecteurs (en sortie du spectromètre) plutôt que d'un détecteur monocanal. Cette technique présente aussi un inconvénient supplémentaire : comme elle fait intervenir une autocorrélation du second ordre, qui est symétrique par rapport au délai nul, elle détermine le champ électrique à l'inversion du temps près.

Expérience pompe-sonde résolue spectralement : Une autre technique consiste à réaliser une expérience pompe sonde résolue spectralement, à l'intérieur d'un échantillon présentant un effet non-linéaire du troisième ordre [118] (voir figure 2.24). Cette technique est très

17. Il existe bien entendu une troisième catégorie qui concerne les techniques utilisant une impulsion de référence dans l'infrarouge, de même support spectral que l'impulsion inconnue (l'interférométrie spectrale et l'interférométrie temporelle appartiennent à cette catégorie). Cependant, nous supposons ici l'absence d'une impulsion infrarouge bien caractérisée.

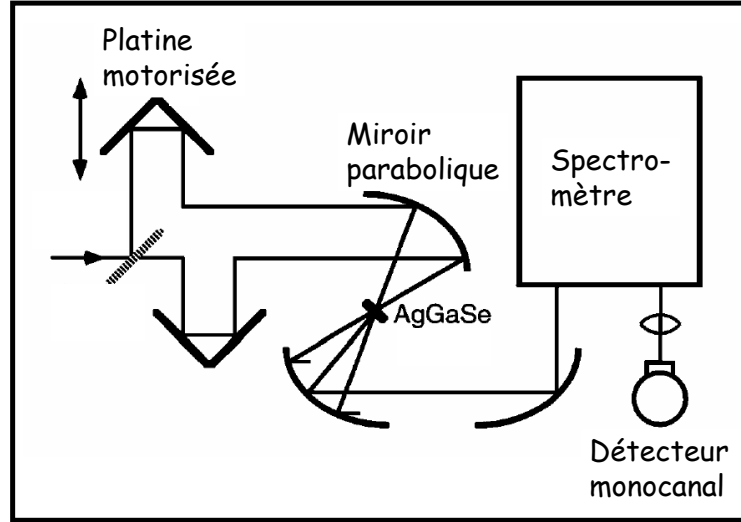


FIG. 2.23 : Dispositif expérimental d'un FROG de second harmonique, utilisé pour caractériser une impulsion infrarouge autour de $5 \mu\text{m}$. Cette figure est tirée de la référence [117].

similaire au FROG du troisième ordre présentée ci-dessus : la seule différence est que l'on mesure ici le spectre du champ incident ajouté au champ émis dans le milieu non-linéaire, tandis que dans la technique de FROG du troisième ordre on mesure uniquement le spectre du champ émis. Dans le cas présent, le signal sur le détecteur s'écrit [118]:

$$S(\omega, \tau) = \text{Re} \left[\mathcal{E}^*(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t - \tau)|^2 \mathcal{E}(t) e^{i\omega t} dt \right] \quad (2.30)$$

(on a soustrait au préalable le terme ne dépendant que du champ incident). On réalise donc une détection homodyne, ce qui rend la technique beaucoup plus sensible que le FROG du troisième ordre. On mesure là encore une carte à deux dimensions (différente des cartes FROG), dont un algorithme itératif permet de retrouver la phase spectrale. L'acquisition d'une telle carte prend 15 minutes.

FROG en corrélation croisée : Cette dernière technique consiste à réaliser la somme de fréquences entre l'impulsion infrarouge à caractériser et une impulsion visible [119]. Le spectre de l'impulsion de somme de fréquences est enregistré pour différents délais entre les impulsions visible et infrarouge. A partir de cette carte FROG, un algorithme permet de retrouver les phases spectrales des deux impulsions (l'algorithme utilise les spectres des deux impulsions, qui doivent être mesurés préalablement). L'intérêt de cette technique est de se ramener à la mesure de spectres visibles, ce qui peut être réalisé avec un très bon rapport signal sur bruit. Par contre, elle fonctionne ici pour une longueur d'onde infrarouge de $4 \mu\text{m}$: son implémentation pour des longueurs d'ondes beaucoup plus grandes (par exemple autour de $10 \mu\text{m}$) est délicate, à cause du désaccord de vitesse de groupe dans le cristal non-linéaire.

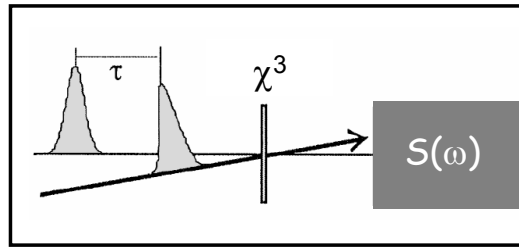


FIG. 2.24 : Mesure de phase spectrale au cours d'une expérience pompe-sonde résolue spectralement [118].

b. Techniques utilisant une référence visible : La caractérisation complète d'impulsions infrarouges autour de $10\ \mu\text{m}$ peut se faire par une technique d'échantillonnage électrooptique [120, 121]. Cette méthode est issue du domaine des TeraHertz. Le schéma expérimental est représenté sur la figure 2.25. Le champ infrarouge à caractériser est envoyé sur un cristal de ZnTe. Par effet électrooptique, les indices de réfraction du matériau biréfringent sont modifiés : ils varient d'une quantité proportionnelle au champ électrique infrarouge. Cet effet est sondé par une impulsion visible ultracourte, dont la polarisation est modifiée à la traversée du cristal. Le changement de polarisation est détecté grâce à deux photodiodes identiques, qui enregistrent l'intensité du faisceau visible selon deux polarisations croisées. Plus précisément, la différence de courant mesuré par les deux photodiodes est proportionnelle au champ infrarouge [120, 121].

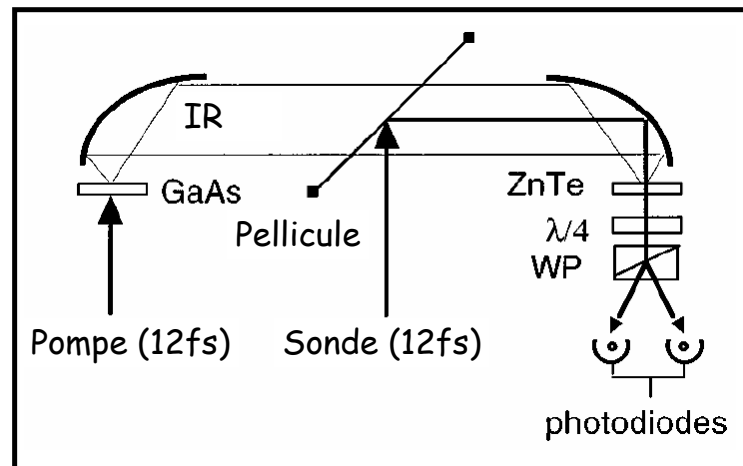


FIG. 2.25 : Schéma expérimental de la génération d'impulsions infrarouges par redressement optique suivie d'une mesure du champ électrique infrarouge par échantillonnage électrooptique. Cette figure est tirée de la référence [120].

La durée du champ électrique visible fixe la résolution temporelle avec laquelle le champ infrarouge est échantillonné. Pour que la méthode fonctionne correctement, il faut donc que l'impulsion visible soit plus courte qu'une demi-période d'oscillation du champ infrarouge. Par exemple, l'expérience montre qu'une impulsion visible de durée 10 fs permet de caractériser des impulsions infrarouges de fréquences inférieures à 41 THz (*i.e.* de longueur d'onde supérieure à $7.3 \mu\text{m}$) [121].

Une autre technique de caractérisation complète d'impulsions infrarouges a été proposée par Walmsley *et al.* [97] : il s'agit d'une technique dérivée du SPIDER conventionnel, où l'on réaliserait la somme de fréquences de deux répliques de l'impulsion infrarouge avec une impulsion visible étirée. On se ramènerait donc à la mesure d'un spectre visible.

Des impulsions visibles d'une durée de 10 fs étant rarement disponibles sur un système amplifié, il n'existe donc pas réellement de mesure de phase spectrale pour des impulsions infrarouges intenses et de longueurs d'onde élevées ($10 \mu\text{m}$). Pour en réaliser une, plusieurs solutions s'offrent à nous. Tout d'abord, il est possible d'étendre la technique de FROG de second harmonique, ou la mesure de phase spectrale par expérience pompe-sonde résolue spectralement, à des impulsions centrées autour de $10 \mu\text{m}$. Nous pourrions utiliser le spectromètre par transformée de Fourier dont nous disposons déjà, plutôt qu'un spectromètre à réseau. Cependant, ces mesures requièrent l'acquisition d'une carte à deux dimensions, ce qui peut prendre un temps considérable. Par conséquent, nous préférons implémenter la technique de HOT SPIDER temporel, qui est une méthode directe et bien adaptée au domaine de l'infrarouge : en effet, elle utilise l'interférométrie temporelle plutôt que l'interférométrie spectrale, et elle est homodyne ce qui en fait une technique relativement sensible. Cette technique a été développée dans le visible grâce à l'utilisation d'un filtre acousto-optique programmable [115]. Nous l'implémentons ici pour la première fois avec des composants optiques discrets [122].

2.2.3.3 Principe du HOT SPIDER temporel

Le schéma expérimental du HOT SPIDER temporel est relativement simple (voir figure 2.26). Nous reprenons l'autocorrélateur mis en œuvre pour mesurer la durée des impulsions (voir la section 2.2.2 page 113), et nous rajoutons une troisième voie comportant un hacheur mécanique et deux lames épaisses en CaF_2 . Cette troisième voie produit une impulsion étirée $E_s(t)$. Le CaF_2 est un matériau très dispersif dans l'infrarouge : l'ensemble des deux lames ayant une épaisseur effective de 34 mm, la dérive de phase de l'impulsion étirée est de 162000 fs^2 , ce qui est une valeur appropriée pour le SPIDER.

Le signal $S_T^{(2)}(\tau)$ mesuré par le détecteur s'écrit :

$$S_T^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t - \tau) + \mathcal{E}(t - T) + \mathcal{E}_s(t)|^4 dt \quad (2.31)$$

Comme pour l'autocorrélation interférométrique d'ordre deux mesurée dans la section 2.2.2, la transformée de Fourier de ce signal est la somme de cinq composantes, centrées aux fréquences

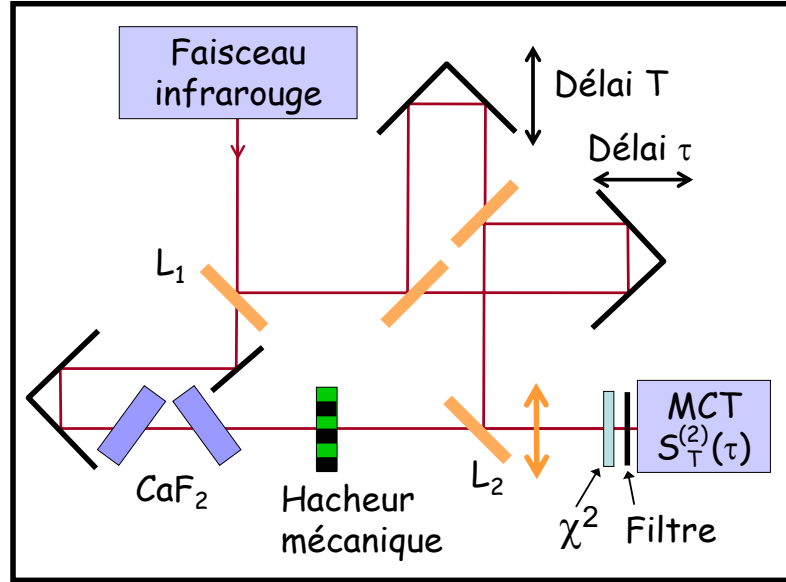


FIG. 2.26 : Schéma expérimental du HOT SPIDER temporel. On reconnaît l'auto-corrélateur de la figure 2.17 page 113, auquel on a rajouté une troisième voie, comportant un hacheur mécanique et deux lames épaisses en CaF_2 . Les lames séparatrices supplémentaires sont des lames en ZnSe , d'épaisseur 3 mm, dont la face avant n'est pas traitée et la face arrière est traitée antireflet de 3 à 12 μm (fournisseur : OPTILAS). Le hacheur mécanique est celui que nous utilisons habituellement pour les expériences pompe-sonde : il fonctionne à une cadence de 500 Hz en étant déclenché par l'électronique du laser, à 1 kHz (fournisseur : THORLABS). Les lames de CaF_2 sont deux lames d'épaisseur 13 mm inclinées à une incidence proche de l'incidence de Brewster, ce qui résulte en une épaisseur effective de 34 mm.

0, $\pm\omega_0$ et $\pm 2\omega_0$. Nous avons mentionné pour l'autocorrélation interférométrique d'ordre deux que le terme centré à $2\omega_0$ représentait le spectre du champ doublé. C'est ce terme que nous allons utiliser pour retrouver la phase spectrale de l'impulsion. La composante à $2\omega_0$ du signal $S_T^{(2)}(\tau)$ s'écrit :

$$S_{T,2\omega}^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^{*2}(t - \tau) [\mathcal{E}^2(t - T) + 2\mathcal{E}(t - T)\mathcal{E}_s(t) + \mathcal{E}_s^2(t)] dt \quad (2.32)$$

Cette composante est donc la fonction de corrélation entre le champ $\mathcal{E}(t)$ doublé en fréquence et la somme de trois termes : le champ $\mathcal{E}(t - T)$ doublé, la somme de fréquences entre le champ $\mathcal{E}(t - T)$ et le champ étiré $\mathcal{E}_s(t)$, et le champ étiré doublé. Nous voulons éliminer le premier et le dernier terme :

- Pour éliminer le premier terme, nous introduisons un hacheur mécanique sur le trajet de l'impulsion étiré. En prenant la différence entre deux mesures effectuées en bloquant ou non le champ étiré, nous obtenons uniquement les termes qui dépendent du champ étiré.
- Pour éliminer le dernier terme, nous enregistrons le signal $S_{T,2\omega}^{(2)}(\tau)$ pour un délai $T = T_C$ très long, tels que les champs $\mathcal{E}(t - \tau)$ et $\mathcal{E}(t - T)$ ne se recouvrent pas (voir figure 2.27). Le signal recueilli sur le détecteur correspond alors uniquement au dernier terme : nous le soustrayons aux mesures réalisées pour d'autres délais T .

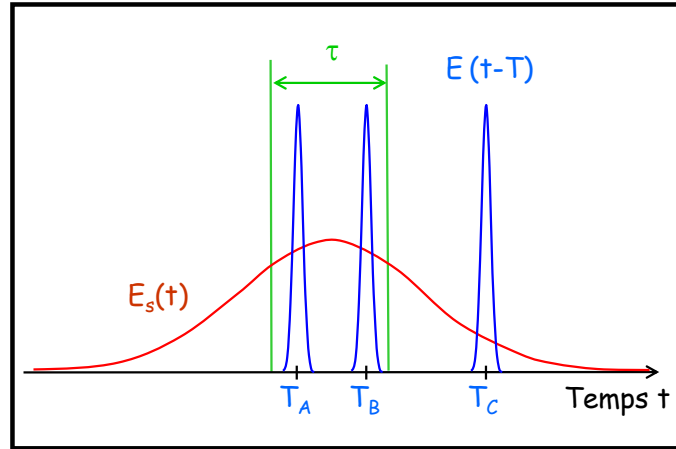


FIG. 2.27 : Position des impulsions pour l'expérience de HOT SPIDER temporel : les trois impulsions courtes correspondent aux champs $E(t - T)$ obtenus pour trois valeurs différentes de T (T_A , T_B et T_C). L'impulsion longue correspond au champ étiré $E_s(t)$. Nous avons aussi matérialisé la plage à l'intérieur de laquelle l'impulsion $E(t - \tau)$ évolue (celle-ci est délimitée par les deux traits verticaux). Le délai $T = T_C$ est tel que les champs $E(t - \tau)$ et $E(t - T)$ ne se recouvrent pas, quelle que soit la valeur du délai τ (i.e. $|T_C| > \tau_{\max}$).

Finalement, nous obtenons uniquement le signal :

$$\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\tau) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^{*2}(t - \tau) \mathcal{E}(t - T) \mathcal{E}_S(t) dt \quad (2.33)$$

La transformée de Fourier de ce signal contient les mêmes informations que celles obtenues avec une technique de HOT SPIDER conventionnel : en supposant que l'impulsion étirée est monochromatique de fréquence $\omega_S(T)$ pendant toute la durée de l'impulsion $E(t - T)$, et en notant $\mathcal{E}_h$ l'impulsion d'homodynage ($\mathcal{E}_h(t) = \mathcal{E}^2(t)$), cette transformée de Fourier s'écrit :

$$\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\omega) = 2\mathcal{E}_h^*(\omega) \mathcal{E}(\omega - \omega_S(T)) e^{i(\omega - \omega_S(T))T} \quad (2.34)$$

Sa phase spectrale est alors (à une constante additive près¹⁸) : $\varphi(\omega - \omega_S(T)) - \varphi_h(\omega) + \omega T$.

Nous mesurons le signal $\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\omega)$ pour deux valeurs T_B et T_A du délai T . La différence entre les phases spectrales de ces deux signaux s'écrit : $\varphi(\omega - \omega_S(T_B)) - \varphi(\omega - \omega_S(T_A)) + \omega(T_B - T_A)$. Comme pour le SPIDER conventionnel, il reste alors à soustraire la phase $\omega(T_B - T_A)$ et intégrer le terme restant pour obtenir la phase spectrale de l'impulsion $\mathcal{E}(t)$.

Les ingrédients nécessaires pour la mesure de phase spectrale : En conclusion, pour déterminer la phase spectrale du champ E nous devons faire l'acquisition des 6 termes différents : nous enregistrons le signal $S_T^{(2)}(\tau)$ sur le détecteur infrarouge pour trois valeurs T_A , T_B et T_C du délai T (voir figure 2.27), lorsque le hacheur mécanique bloque l'impulsion étirée, et lorsqu'il la laisse passer.

2.2.3.4 Mise en œuvre expérimentale : la recette à suivre pour mesurer la phase spectrale avec le HOT SPIDER temporel

Dans cette section, nous décrivons précisément chaque étape de la procédure utilisée pour retrouver la phase spectrale des impulsions à partir des données expérimentales.

Première étape : acquisition des données A l'aide du détecteur infrarouge, nous mesurons le signal $S_T^{(2)}(\tau)$ pour les délais T_A , T_B et T_C . Pour chaque valeur de T , nous enregistrons le signal obtenu lorsque le hacheur mécanique laisse passer l'impulsion étirée, et lorsqu'il la bloque. Nous faisons ensuite la différence de ces deux signaux, pour obtenir uniquement les termes qui dépendent du champ étiré. La figure 2.28 montre ce signal différentiel (noté $\Delta S_T^{(2)}(\tau)$), pour les trois valeurs du délai T .

Nous conservons aussi les signaux obtenus lorsque l'impulsion étirée est bloquée. Ceux-ci sont représentés sur la figure 2.29. Pour les délais T_A et T_B , le signal n'est rien d'autre que l'autocorrélation interférométrique du second ordre du champ électrique E , centrée en $\tau = T_A$ ou $\tau = T_B$. Nous utiliserons ces autocorrélations deux fois, par la suite :

- pour évaluer le délai $T_B - T_A$

18. Cette constante additive ajouterait un terme linéaire dans la phase spectrale finale : elle ne contient donc pas d'information pertinente sur le profil temporel de l'impulsion.

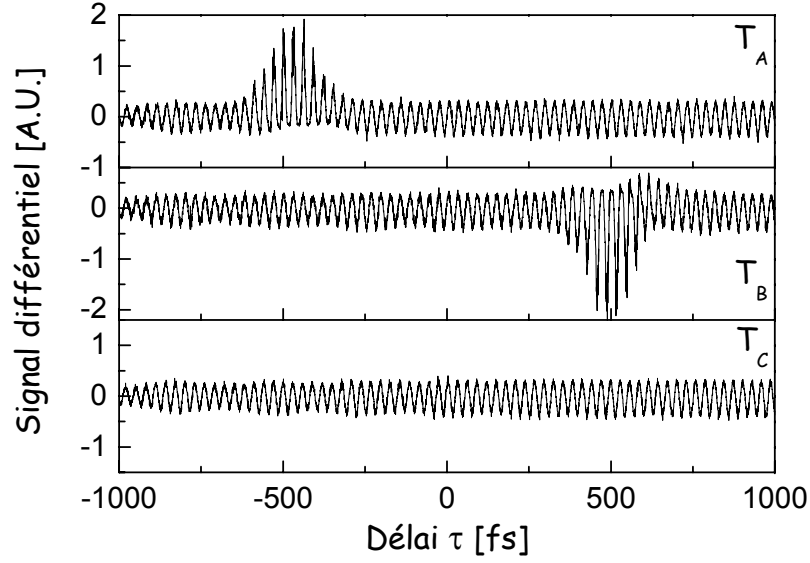


FIG. 2.28 : Signal différentiel $\Delta_S S_T^{(2)}(\tau)$, mesuré pour trois valeurs T_A , T_B et T_C du délai T .

- pour vérifier que la phase spectrale mesurée par le HOT SPIDER temporel est correcte (voir paragraphe 2.2.3.5 page 136)

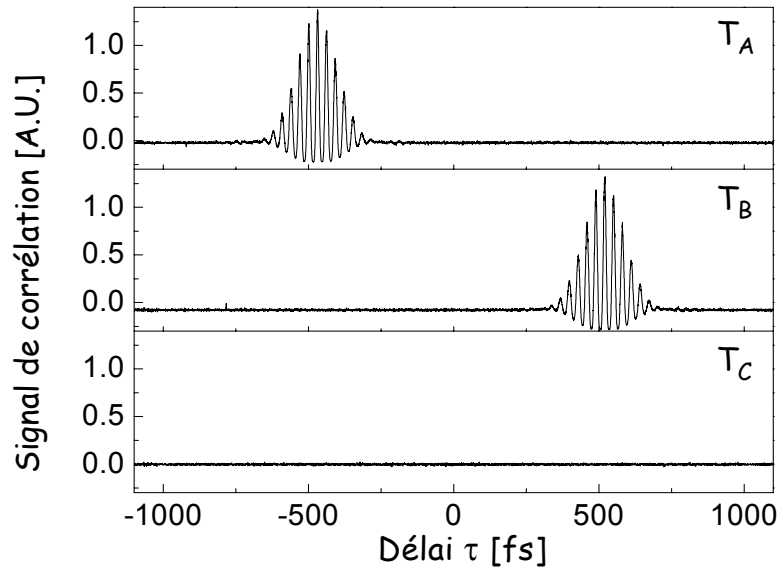


FIG. 2.29 : Signal mesuré sur le détecteur infrarouge lorsque l'impulsion étirée est bloquée.

L'acquisition des six courbes expérimentales (représentées sur les figures 2.28 et 2.29) prend un temps total de 3 minutes.

Deuxième étape : obtention du signal $\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\omega)$ La composante à 2ω des signaux représentés sur la figure 2.28 s'écrit : $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(t - \tau) [2\mathcal{E}(t - T)\mathcal{E}_S(t) + \mathcal{E}_S^2(t)] dt$. Il faut maintenant soustraire le signal obtenu pour $T = T_C$ aux deux premier signaux.

Cependant, comme le délai entre l'impulsion étirée et les impulsions naviguant dans l'auto-corrélateur n'est pas contrôlé (ni activement, ni passivement), il peut être légèrement différent pour les trois mesures. Avant soustraction, nous devons donc décaler les courbes obtenues pour les délais T_A et T_B de manière à ce que les trois courbes coïncident parfaitement dans les régions où les champs $E(t - T_A)$ et $E(t - T_B)$ sont nuls. Nous décalons aussi les auto-corrélations interférométriques du second ordre de la même quantité¹⁹ (ceci est important car les autocorrélations seront utilisées pour retrouver le délai $T_B - T_A$).

Après recalage et soustraction, nous obtenons les signaux $\Delta S_{T_A}^{(2)}(\tau)$ et $\Delta S_{T_B}^{(2)}(\tau)$, qui sont représentés sur la figure 2.30.

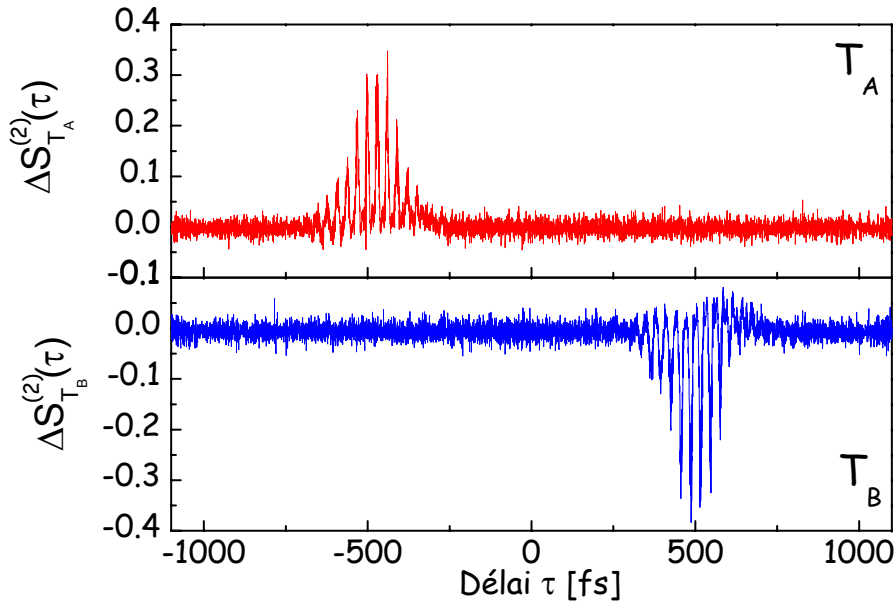


FIG. 2.30 : Signaux $\Delta S_{T_A}^{(2)}(\tau)$ et $\Delta S_{T_B}^{(2)}(\tau)$. On remarque que le signal correspondant au délai T_A est positif tandis que celui correspondant au délai T_B est négatif ; ceci est le fruit du hasard : il se trouve que les champs $E(t - T_A)$ et $E_S(t)$ interfèrent constructivement, tandis que les champs $E(t - T_B)$ et $E_S(t)$ interfèrent destructivement. Cet effet dépend du choix de T_A et T_B (à une échelle interférométrique) et n'a aucune incidence sur la phase spectrale mesurée par le SPIDER.

Nous effectuons ensuite la transformée de Fourier de ces deux signaux. Nous sélectionnons uniquement la composante spectrale centrée autour de la fréquence $2\omega_0$, qui s'écrit :

$$\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\omega) = 2\mathcal{E}_h^*(\omega)\mathcal{E}(\omega - \omega_S(T))e^{i(\omega - \omega_S(T))T} \quad (2.35)$$

19. Comme nous pouvons effectuer ce recalage avec une précision de 0.3 fs, cela ne constitue par une erreur significative dans l'obtention de la phase spectrale recherchée.

L'amplitude et la phase de cette composante spectrale sont représentées sur la figure 2.31, pour les délais $T = T_A$ et $T = T_B$.

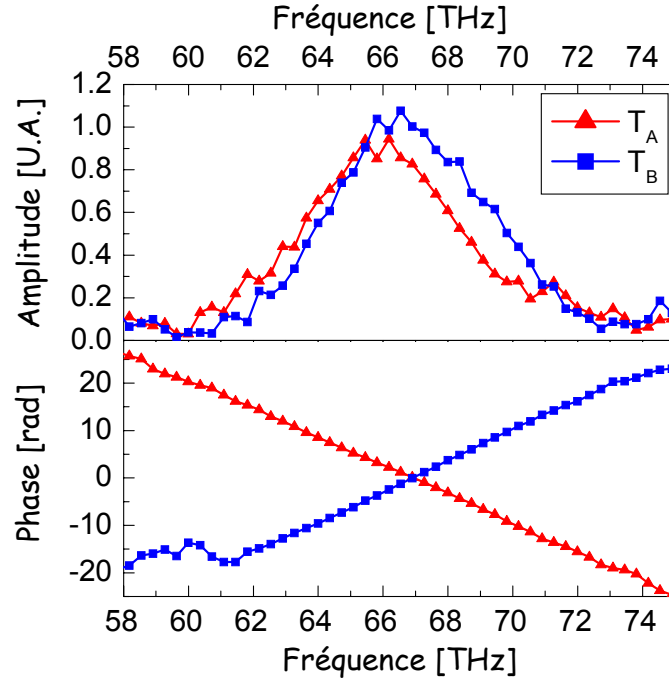


FIG. 2.31 : Amplitude spectrale (en haut) et phase spectrale (en bas) du signal $\Delta S_{T,2\omega}^{(2)}(\omega)$, obtenu pour les délais T_A et T_B .

Nous calculons ensuite la différence de phase des termes $\Delta S_{T_B,2\omega}^{(2)}(\omega)$ et $\Delta S_{T_A,2\omega}^{(2)}(\omega)$. Celle-ci s'écrit :

$$\Delta\varphi = \varphi(\omega - \omega_S(T_B)) - \varphi(\omega - \omega_S(T_A) + \omega(T_B - T_A)) \quad (2.36)$$

$$= \Delta\omega \frac{d\varphi}{d\omega}[\omega - \omega_0] + \omega(T_B - T_A) \quad , \quad (2.37)$$

au premier ordre, en notant $\Delta\omega = \omega_S(T_B) - \omega_S(T_A)$ et $\omega_0 = (\omega_S(T_A) + \omega_S(T_B))/2$.

Troisième étape : soustraction de la pente $\omega(T_B - T_A)$ Comme nous l'avons déjà mentionné, la mesure du délai $T_B - T_A$ se fait grâce aux autocorrélations interférométriques enregistrées sur la figure 2.29. Nous décalons numériquement la première de ces autocorrélations d'un délai $\Delta T \approx T_B - T_A$, et nous calculons la différence entre cette autocorrélation décalée et la seconde. Nous cherchons le délai ΔT qui minimise la différence. Cette procédure est très sensible, si bien que nous parvenons à déterminer le délai $T_B - T_A$ avec une précision égale au pas d'échantillonnage temporel, c'est-à-dire ici 0.3 fs. Une telle précision est amplement suffisante puisqu'elle est 100 fois plus petite que la période d'oscillation du champ pour une longueur d'onde de 10 μm . Pour les deux courbes présentées sur la figure 2.29, le délai obtenu est $T_B - T_A = 990 \pm 0.3 \text{ fs}$.

Quatrième étape : détermination du terme $\Delta\omega = \omega_S(T_B) - \omega_S(T_A)$ Pour déterminer la variation de fréquence $\Delta\omega$, deux solutions s'offrent à nous :

- La solution la plus simple consiste à mesurer la fréquence du champ étiré au délai $(T_A + T_B)/2$; en connaissant la courbe de dispersion d'indice du CaF_2 ainsi que l'épaisseur de matériau traversée, on en déduit l'écart de fréquences $\Delta\omega$. Dans le cas présent, cette solution est difficile à mettre en œuvre car nous avons utilisé des lames inclinées, sans dispositif de contrôle angulaire : nous ne connaissons donc pas l'épaisseur traversée avec une très bonne précision.
- La seconde solution consiste à mesurer la phase temporelle de l'impulsion étirée. Par dérivation, nous en déduisons l'évolution de la fréquence instantanée de l'impulsion étirée au cours du temps. Cette méthode ne nécessite aucune hypothèse sur les propriétés de dispersion du matériau utilisé ou sur son épaisseur.

Nous avons choisi de mettre en œuvre la seconde méthode. Pour ce faire, nous réutilisons le schéma expérimental du HOT SPIDER temporel. Nous nous plaçons au délai $T = T_C$, et nous retirons le cristal doubleur ainsi que le filtre sélectionnant le second harmonique. Sur le détecteur infrarouge, nous enregistrons alors le signal $S^{(1)}(\tau)$, qui correspond à la corrélation croisée du premier ordre entre le champ étiré et le champ inconnu :

$$S^{(1)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t - \tau) + \mathcal{E}_S(t)|^2 dt \quad (2.38)$$

$$= I + I_S + \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(t - \tau) \mathcal{E}_S(t) dt + c.c. \quad (2.39)$$

où $I = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}(t)|^2 dt$ et $I_S = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}_S(t)|^2 dt$. Ce signal (auquel nous avons retiré le terme constant) est représenté sur la figure 2.32.

Pendant la durée de l'impulsion $\mathcal{E}(t - \tau)$, l'impulsion étirée est supposée monochromatique (c'est à cette condition que le SPIDER permet de retrouver une phase spectrale correcte). Le champ $\mathcal{E}_S(t)$ s'écrit alors :

$$\mathcal{E}_S(t) = |\mathcal{E}_S(\omega_S(\tau))| e^{i\omega_S(\tau)t} \quad (2.40)$$

Par conséquent, le terme croisé du signal $S^{(1)}(\tau)$ est égal à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(t - \tau) \mathcal{E}_S(t) dt = |\mathcal{E}_S(\omega_S(\tau))| \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(t - \tau) e^{i\omega_S(\tau)t} dt \quad (2.41)$$

$$= |\mathcal{E}_S(\omega_S(\tau))| e^{i\omega_S(\tau)\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(t) e^{i\omega_S(\tau)t} dt \quad (2.42)$$

$$= |\mathcal{E}_S(\omega_S(\tau))| e^{i\omega_S(\tau)\tau} \mathcal{E}^*(\omega_S(\tau)) \quad (2.43)$$

La phase de ce terme croisé est donc gouvernée essentiellement par la phase temporelle de l'impulsion étirée.

Pour extraire la phase temporelle du terme croisé, nous utilisons la procédure schématisée sur la figure 2.33. Tout d'abord, nous multiplions le signal représenté sur la figure 2.32 par une fenêtre temporelle de forme hypergaussienne, pour atteindre un signal nul sur les bords de la

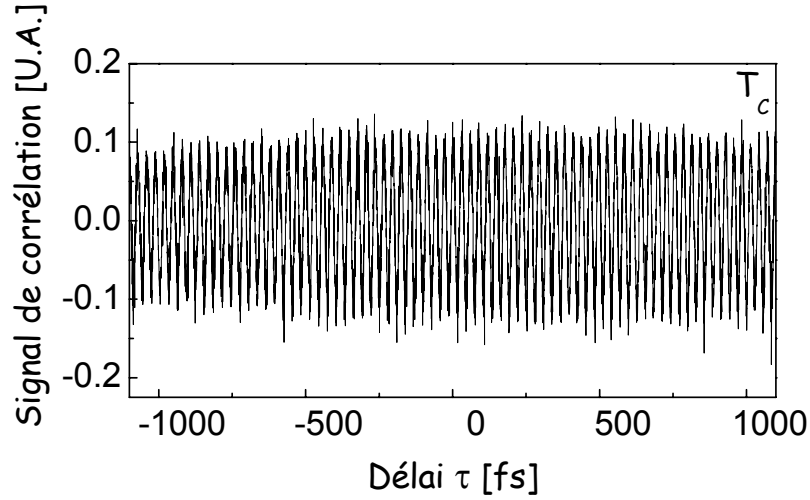


FIG. 2.32 : Signal $S^{(1)}(\tau)$ utilisé pour retrouver le terme $\Delta\omega$.

plage temporelle de l'acquisition (voir figure (a)). Nous calculons ensuite les parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier de ce signal (voir figure (b)). L'étape suivante consiste à multiplier ces deux termes par une fenêtre spectrale centrée en ω_0 : nous éliminons ainsi la composante centrée en $-\omega_0$, ainsi que le bruit situé à toutes les fréquences autres que celles proches de ω_0 (voir figure (c)). Nous calculons ensuite l'amplitude et la phase de la transformée de Fourier inverse (voir figure (d)). La phase obtenue est la phase temporelle du terme croisé, qui (rappelons-le) coïncide avec celle du champ étiré.

Pour déterminer $\Delta\omega$, nous commençons par soustraire la pente globale de cette phase temporelle : le résultat est présenté sur la figure 2.34. Ensuite, nous réalisons l'ajustement de la courbe obtenue par un polynôme. Nous dérivons le polynôme obtenu, et nous mesurons la variation de cette dérivée entre les instants T_A et T_B . Nous obtenons ainsi la variation de fréquence recherchée. Nous évaluons la précision de la mesure en réalisant des ajustements avec des polynômes de degrés différents, et en utilisant différentes fenêtres spectrales et temporelles pour retrouver la phase temporelle du terme croisé. Finalement, nous obtenons : $\Delta\omega = 6.1 \pm 0.1 \text{ ps}^{-1}$ (*i.e.* 0.97 THz). Cette valeur donne la résolution spectrale avec laquelle la mesure de phase est réalisée. Compte tenu de la largeur spectrale des impulsions caractérisées ici (5 THz) nous obtenons une dizaine de points de mesure²⁰.

Remarque : La figure 2.34 montre que la phase temporelle $\Phi_s(t)$ de l'impulsion étirée est très bien ajustée par un polynôme du second ordre s'écrivant : $\Phi_s(t) = \Phi_s(t_0) + \omega_s(t_0)(t - t_0) + \Phi''(t - t_0)^2/2$, avec $\Phi'' = 6.2 \text{ ps}^{-2}$. Cette expression permet de déterminer quelle est l'erreur $\Delta\Phi$ commise sur la phase temporelle de l'impulsion étirée en faisant l'hypothèse que cette impul-

20. Pour les impulsions caractérisées ici, la figure 2.35 montre que la phase spectrale est mesurée de manière fiable entre des fréquences de 29 et 37 THz, ce qui donne exactement 9 points de mesure.

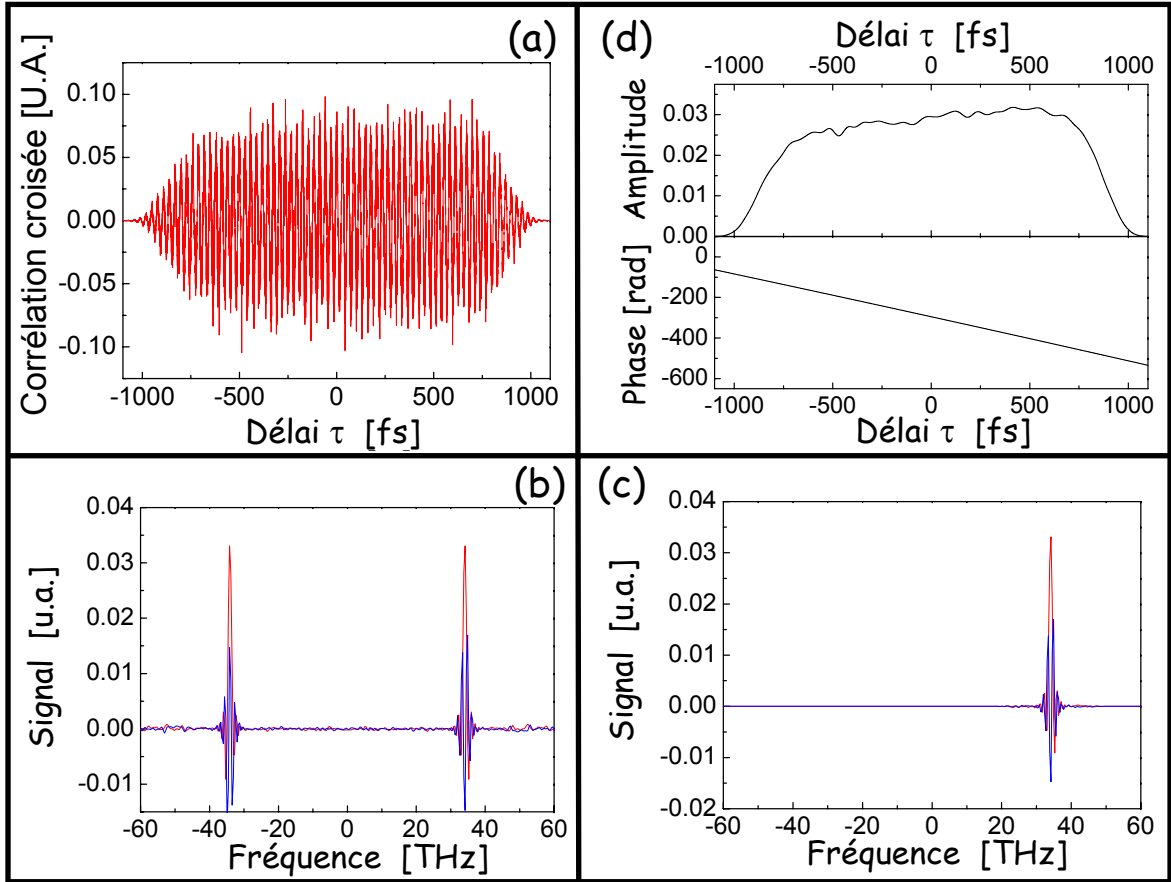


FIG. 2.33 : Procédure utilisée pour retrouver la phase temporelle de l'impulsion étirée. La figure (a) correspond au signal $S^{(1)}(\tau)$ auquel on a soustrait le terme constant, et que l'on a multiplié par une fenêtre temporelle hypergaussienne (d'expression $e^{-(\tau/900)^{10}}$). La figure (b) correspond à la partie réelle (en noir) et imaginaire (en gris) de la transformée de Fourier du signal (a). La figure (c) représente le résultat de la multiplication des courbes (b) par une fenêtre spectrale hypergaussienne centrée à la fréquence $\nu_0 = 34$ THz (l'expression de cette fenêtre est : $e^{-((\nu-34)/12)^6}$). La transformée de Fourier inverse des courbes (c) donne l'amplitude et la phase représentées sur la figure (d).

sion est monochromatique pendant la durée τ de l'impulsion à caractériser : $\Delta\Phi = \Phi''\tau^2/2 = 0.03$ rad, pour $\tau = 100$ fs. Cette valeur reste très inférieure aux phases spectrales mesurées, ce qui valide *a posteriori* les approximations réalisées.

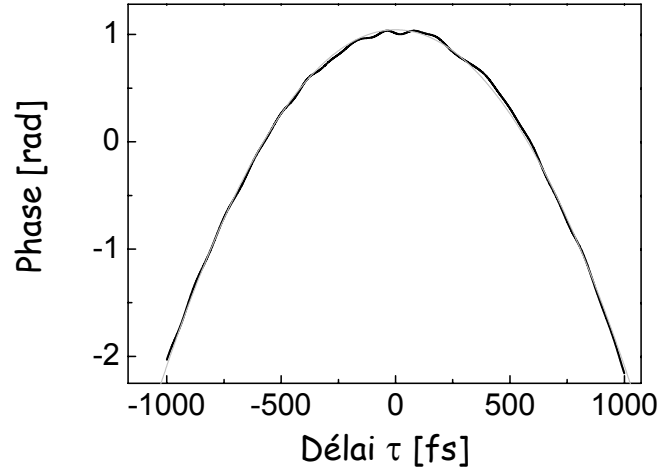


FIG. 2.34 : Phase temporelle de l'impulsion étirée (à laquelle on a retiré la pente). Le trait noir correspond au résultat expérimental, tandis que le trait gris correspond à un ajustement par une parabole.

Cinquième étape : décalage de la fréquence ω_0 et intégration Reprenons la différence de phase $\Delta\varphi$ mesurée dans la deuxième étape (et définie dans l'équation 2.36). Après soustraction du terme $\omega(T_B - T_A)$ et division par $\Delta\omega$, nous obtenons la quantité : $\frac{d\varphi}{d\omega}[\omega - \omega_0]$. Il reste à décaler ce terme de la fréquence ω_0 , et à l'intégrer pour obtenir la phase spectrale de l'impulsion inconnue.

La fréquence $\omega_0 = (\omega_S(T_A) + \omega_S(T_B))/2$ peut être évaluée en mesurant la pente de la phase temporelle de l'impulsion étirée, aux délais T_A et T_B . Nous obtenons : $\omega_0 = 214.4 \pm 0.1$ ps⁻¹, *i.e.* $\nu_0 = 34.12 \pm 0.02$ THz.

2.2.3.5 Résultats et validation de la méthode

Mesure de la phase spectrale avant et après transmission par une lame de CaF₂

La figure 2.35 montre l'intensité et la phase spectrale de deux impulsions infrarouges :

- l'une est quasiment limitée par transformée de Fourier (sa phase spectrale est presque plate) : elle est obtenue en comprimant l'impulsion issue du cristal de différence de fréquences à l'aide de lames de germanium ;
- l'autre est l'impulsion précédente dispersée par une lame de CaF₂ d'épaisseur 1.77 mm : sa phase spectrale présente une courbure négative, traduisant la dispersion négative du CaF₂.

L'intensité spectrale est mesurée par spectroscopie par transformée de Fourier, tandis que la phase spectrale est mesurée par la technique de HOT SPIDER temporel. La courbe de dispersion d'indice du CaF_2 étant connue, il est facile de calculer la phase spectrale introduite par la lame dispersive. La somme de cette phase et de la phase mesurée pour la première impulsion est en excellent accord avec la phase mesurée pour la seconde impulsion, ce qui représente une première validation de notre méthode.

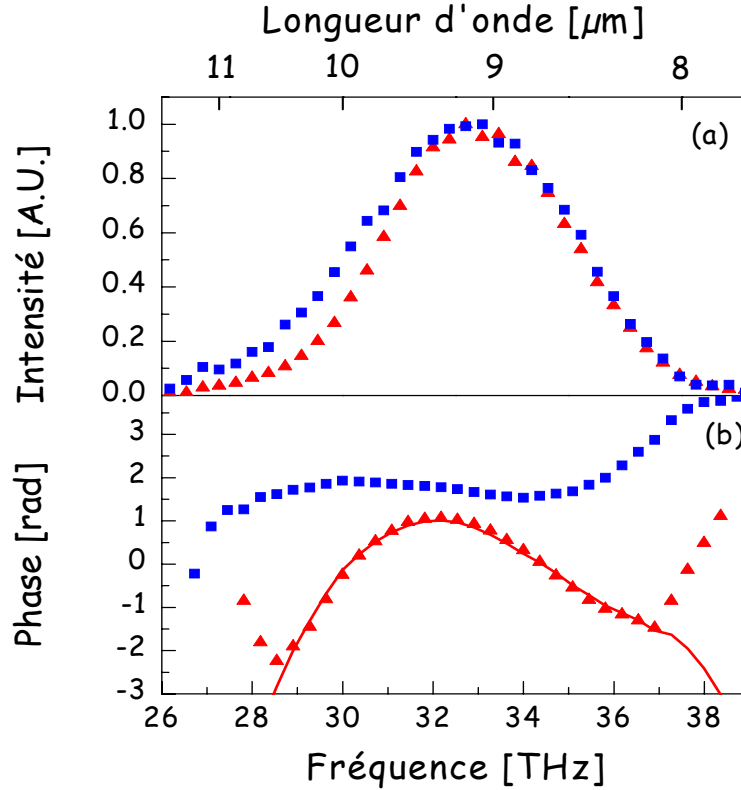


FIG. 2.35 : Caractérisation complète d'une impulsion quasiment limitée par transformée de Fourier (carrés) et de la même impulsion après transmission par une lame de CaF_2 d'épaisseur 1.77 mm (triangles). La figure (a) montre l'intensité spectrale des impulsions mesurées par spectroscopie par transformée de Fourier (on utilise pour cela le schéma expérimental du HOT SPIDER temporel, en bloquant la voie étirée et en retirant le cristal non-linéaire et le filtre). L'absorption du CaF_2 pour des longueurs d'ondes supérieures à 10 μm se traduit par un rétrécissement du spectre de l'impulsion étirée, du côté des faibles énergies. La figure (b) montre les phases spectrales des deux impulsions mesurées par la technique de HOT SPIDER temporel. La ligne continue correspond à la dispersion introduite par la lame de CaF_2 (calculée connaissant la courbe d'indice du CaF_2 et l'épaisseur de la lame) ajoutée à la phase spectrale mesurée pour l'impulsion non dispersée.

A l'aide des résultats présentés sur la figure 2.35, nous pouvons calculer les intensités temporelles des deux impulsions : la figure 2.36 montre les résultats obtenus. L'impulsion quasiment limitée par transformée de Fourier a une durée à mi-hauteur de 105 fs, tandis que l'impulsion

dispersée par la lame de CaF_2 à une durée de 200 fs.

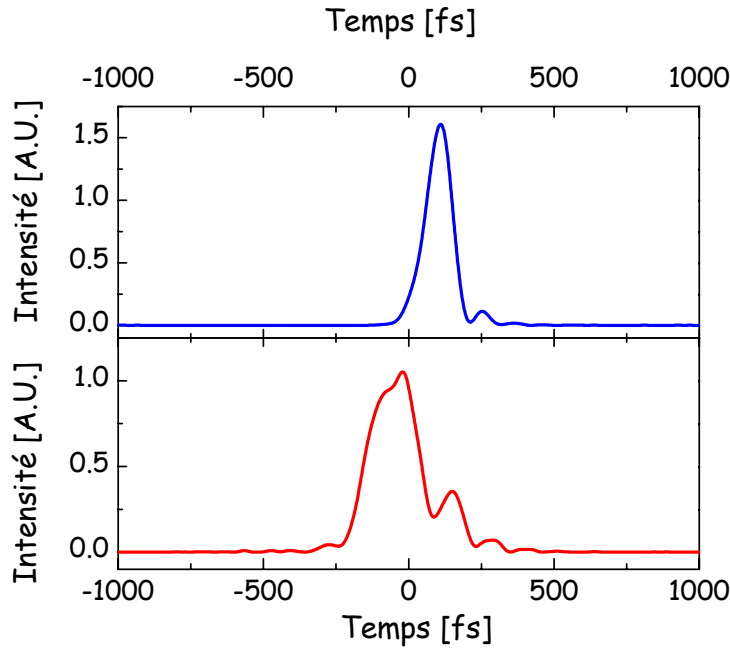


FIG. 2.36 : *Intensité temporelle des deux impulsions dont l'intensité et la phase sont représentées sur la figure 2.35.*

Calcul de l'autocorrélation interférométrique du second ordre Comme nous l'avons déjà mentionné, la technique mise en œuvre fournit une mesure de l'autocorrélation interférométrique du second ordre de l'impulsion inconnue (voir figure 2.29 page 128) : cela représente une information redondante sur l'impulsion, qui permet de vérifier de façon indépendante que la phase spectrale mesurée est correcte.

Sur la figure 2.37, nous avons représenté les autocorrélations interférométriques du second ordre mesurées pour les deux impulsions précédemment décrites, ainsi que les autocorrélations calculées à partir des amplitudes et phases spectrales mesurées par le HOT SPIDER temporel (et représentées sur la figure 2.35). Pour les deux impulsions, les autocorrélations mesurées et calculées sont en excellent accord. Nous savons par ailleurs que la connaissance de l'intensité spectrale et de l'autocorrélation interférométrique du second ordre d'un champ électrique détermine de manière unique sa phase spectrale [99]. Par conséquent, la figure 2.37 prouve que les phases spectrales mesurées par le HOT SPIDER temporel sont correctes.

2.2.3.6 Avantages et limitations du HOT SPIDER temporel

La principale limitation du HOT SPIDER temporel mis en œuvre ici est qu'il nécessite des impulsions relativement énergétiques (500 nJ à 1 μJ), parce qu'il fait intervenir la somme de fréquences entre une impulsion étirée et une impulsion courte. Une technique de FROG de second harmonique, par exemple, est plus sensible parce qu'elle nécessite uniquement le

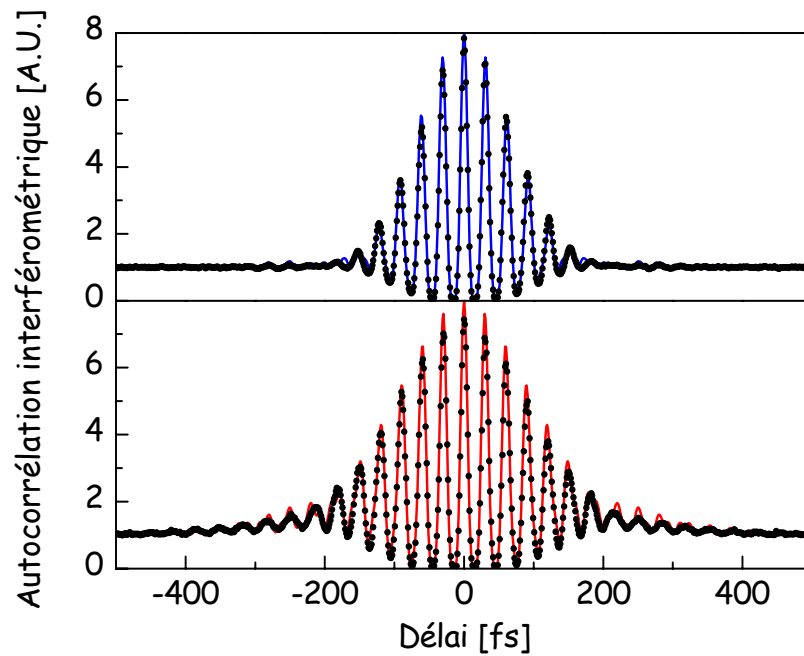


FIG. 2.37 : Autocorrélations interférométriques du second ordre de l'impulsion quasiment limitée par transformée de Fourier (en haut), et de la même impulsion après transmission par une lame de CaF_2 d'épaisseur 1.77 mm (en bas). Les points correspondent aux autocorrélations mesurée par le dispositif lorsque la voie étirée est bloquée (voir figure 2.29 page 128). Les lignes continues représentent les autocorrélations calculées à partir de l'intensité et de la phase spectrale mesurées par le HOT SPIDER temporel, qui sont représentées sur la figure 2.35.

doublage de fréquence d'une impulsion courte : elle fonctionne pour des impulsions d'énergie supérieure à 100 nJ [117]. Pour le HOT SPIDER temporel, notons toutefois que l'utilisation d'un cristal avec accord de phase permettrait de travailler avec des impulsions de plus faible énergie : il faudrait cependant prendre garde à ce que l'accord de phase ne limite pas la largeur spectrale des impulsions issues de l'interaction non-linéaire.

L'avantage du HOT SPIDER temporel par rapport à une technique de FROG de second harmonique, ou une expérience pompe-sonde résolue spectralement, vient surtout de sa rapidité. Il s'agit en effet d'une technique directe, qui nécessite seulement l'acquisition de trois traces monodimensionnelles ; les deux autres techniques, par contre, nécessitent l'acquisition d'une carte à deux dimensions. Bien entendu, cette avantage de rapidité disparaît si la mesure du spectre dans l'expérience de FROG de second harmonique (ou dans l'expérience pompe-sonde résolue spectralement) est réalisée avec un détecteur multicanal.

Comme le FROG, la technique mise en œuvre ici est redondante : en plus des informations nécessaires à la mesure de phase spectrale, le protocole expérimental fournit l'autocorrélation interférométrique du second ordre de l'impulsion, qui permet de vérifier que la phase mesurée est correcte.

Un autre intérêt du HOT SPIDER temporel est qu'il est très facile à mettre en œuvre à partir d'un autocorrélateur colinéaire du second ordre. Il suffit de rajouter une voie délivrant une impulsion étirée.

Le HOT SPIDER temporel présente enfin tous les avantages déjà énoncés de la spectroscopie par transformée de Fourier (voir section 2.2.1.1 page 107) : en particulier, sa résolution spectrale est facilement ajustable, ce qui peut être un atout considérable pour mesurer des impulsions aux profils très perturbés (comme c'est souvent le cas dans une expérience de contrôle optimal).

Chapitre 3

Ascension vibrationnelle dans les Hémoprotéines

Dans ce chapitre, nous présenterons les expériences d'ascension vibrationnelle dans la molécule de CO liée à l'hémoglobine ou la myoglobine. Dans la **section 3.1**, nous décrirons le principe et la mise en œuvre de l'expérience réalisée. Il s'agit d'une expérience pompe-sonde «tout-infrarouge» dont la sonde est résolue spectralement. Dans la **section 3.2**, nous présenterons les premiers résultats obtenus. Nous verrons notamment comment l'ascension vibrationnelle dépend de la dérive de fréquence de l'impulsion. Nous obtiendrons quelques premiers résultats sur le système (tels que l'anharmonicité des fréquences et les largeurs des raies d'absorption). Nous verrons également que les expériences réalisées aux délais courts peuvent s'interpréter de deux façons différentes, à savoir par la dissociation du ligand ou par une anharmonicité électrique importante de la vibration. Pour étudier la première de ces hypothèses, nous réaliserons une expérience avec une sonde visible, qui permettra de détecter une éventuelle dissociation du CO : cette expérience est présentée dans la **section 3.3**. Enfin, dans la **section 3.4** nous reviendrons à l'expérience «tout-infrarouge» : nous chercherons à extraire les temps de vie des niveaux vibrationnels excités, puis nous présenterons des simulations des spectres différentiels mesurés.

Les principaux résultats énoncés dans ce chapitre se trouvent dans la référence [123].

3.1 Présentation de l'expérience infrarouge

Dans cette section, nous présentons l'expérience infrarouge réalisée. Dans une première partie (**section 3.1.1**), nous justifions brièvement le choix d'une sonde infrarouge résolue spectralement pour la détection de l'ascension vibrationnelle. Ensuite, dans une seconde partie (**section 3.1.2**), nous décrivons en détail la mise en œuvre de l'expérience.

3.1.1 Que peut-on attendre d'une expérience pompe-sonde résolue spectralement ?

L'anharmonicité au service de la détection de l'ascension vibrationnelle Plusieurs méthodes différentes peuvent être employées pour mettre en évidence la présence d'une population sur les niveaux vibrationnels excités. Par exemple, la détection utilisée par Noordam *et al.* repose sur une technique de REMPI (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization) [3, 4] : elle permet de mesurer les populations sur chaque niveau rovibrationnel de l'état électronique fondamental, grâce à l'absorption multiphotonique d'un rayonnement UV de longueur d'onde accordable. Dans les expériences réalisées par le groupe de Motzkus, l'ascension vibrationnelle conduit à la rupture d'une liaison chimique : l'étude du nombre de molécules dissociées en fonction de l'énergie de pompe infrarouge fournit une estimation du niveau vibrationnel le plus élevé atteint au cours de l'excitation [8, 9]. Pour nos expériences, nous avons choisi de réaliser une détection similaire à celle mise en œuvre (par exemple) par le groupe de Heilweil [5, 6]. Cette détection consiste à mesurer le spectre d'une sonde infrarouge large-bande après transmission par l'échantillon. Le spectre de cette sonde doit couvrir le plus de transitions possible de l'échelle vibrationnelle. Si l'anharmonicité du système est suffisamment importante pour que les pics d'absorption des différentes transitions soient séparés, la sonde infrarouge permet de mesurer l'absorption de chaque transition de l'échelle : nous pouvons alors aisément en déduire quels sont les différents niveaux qui ont été peuplés au cours de l'excitation.

Allure du spectre différentiel attendu Nous réalisons une mesure différentielle, qui consiste à évaluer les variations induites par la présence de la pompe sur le spectre de la sonde transmise par l'échantillon. Un schéma de principe de cette expérience est représenté sur la figure 3.1 dans le cas d'une échelle à 5 niveaux d'énergie. Initialement, le système est dans son état fondamental (toute la population se trouve sur le niveau $\nu = 0$). Après excitation par l'impulsion de pompe, nous supposons (par exemple) que la population est répartie sur les niveaux vibrationnels $\nu \leq 3$, et que la population de chaque niveau est plus faible que celle du niveau immédiatement inférieur. Etudions l'allure du spectre différentiel de sonde que l'on s'attend à mesurer après une telle excitation. Considérons tout d'abord la première transition de l'échelle (à la fréquence σ_{10}). L'impulsion de pompe conduit à la fois à une diminution de la population du niveau $|0\rangle$ et une augmentation de la population du niveau $|1\rangle$. Par conséquent, la transmission de la sonde à la fréquence σ_{10} augmente, à la fois en raison de la diminution d'absorption de $|0\rangle$ vers $|1\rangle$, et en raison de l'émission stimulée de $|1\rangle$ vers $|0\rangle$: le signal de transmission différentielle est donc positif.

Considérons maintenant la fréquence σ_{21} . Le système est initialement transparent à cette fréquence. Après excitation par la pompe, nous avons supposé que la population du niveau $|1\rangle$ était supérieure à celle du niveau $|2\rangle$: le système devient donc absorbant, si bien que la transmission différentielle de la sonde à la fréquence σ_{21} est négative. Nous pouvons réaliser des raisonnements identiques pour toutes les fréquences des transitions supérieures : nous nous

attendons donc à observer (ici) autant de pics négatifs qu'il y a de niveaux peuplés (voir figure 3.1, en bas).

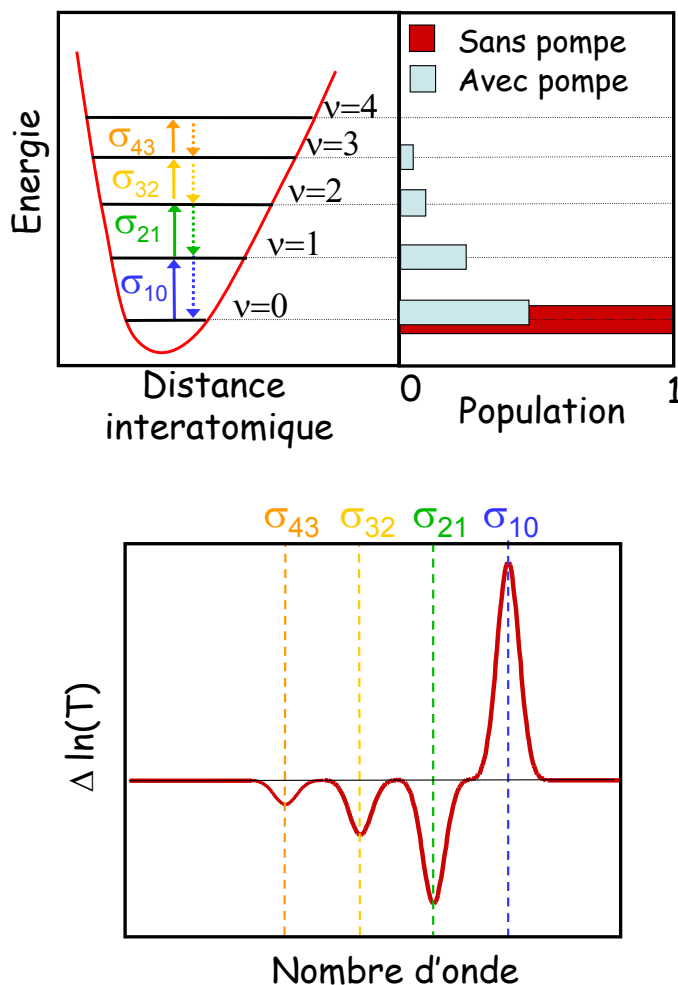


FIG. 3.1 : Résultat attendu dans le cadre d'une expérience pompe-sonde infrarouge résolue spectralement. En haut à gauche : schéma d'une échelle à 5 niveaux d'énergie ; en haut à droite : population dans les niveaux de l'échelle en absence et en présence de la pompe ; en bas : allure du spectre différentiel attendu.

Quelles informations peut-on espérer obtenir sur le système? L'analyse d'un spectre différentiel permet d'obtenir directement plusieurs informations sur la vibration excitée : l'étude de la position des pics d'absorption donne une mesure de l'anharmonicité des fréquences de transition, tandis que la largeur de chaque pic d'absorption permet d'estimer le temps de déphasage associé à chaque transition.

De plus, la transmission différentielle de la sonde à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ s'écrit :

$$\Delta \ln T(\sigma_{n+1,n}) = \ln \frac{\text{Transmission}_{\text{avec pompe}}(\sigma_{n+1,n})}{\text{Transmission}_{\text{sans pompe}}(\sigma_{n+1,n})} \quad (3.1)$$

$$= -\Delta\alpha(\sigma_{n+1,n})L \quad (3.2)$$

$$\propto |d_{n+1,n}|^2 (\Delta\rho_{n+1,n+1} - \Delta\rho_{n,n}) L \quad (3.3)$$

où $\alpha(\sigma_{n+1,n})$ représente le coefficient d'absorption de l'échantillon à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$, $d_{n+1,n}$ est le dipôle d'absorption de la transition $|n\rangle \rightarrow |n+1\rangle$ et $\Delta\rho_{n,n}$ désigne la variation de population dans l'état $|n\rangle$ induite par la présence de la pompe. Nous verrons dans la section 3.4.1.1 que l'analyse de plusieurs spectres différentiels peut permettre (théoriquement) de mesurer le dipôle d'absorption de chaque transition. Munis de ces dipôles (que l'on peut aussi approximer, au moins dans un premier temps, par ceux de l'oscillateur harmonique) et en utilisant les relations 3.3 pour toutes les valeurs de n , on peut déduire de chaque spectre différentiel la population dans tous les niveaux de l'échelle. En faisant varier le délai entre la pompe et la sonde, on peut alors mesurer les temps de vie des différents niveaux excités.

3.1.2 Mise en œuvre expérimentale

3.1.2.1 Introduction d'une dérive de fréquence sur l'impulsion de pompe infrarouge.

Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'ascension vibrationnelle était d'autant plus efficace que l'impulsion de pompe présentait une dérive de fréquence adaptée à l'anharmonicité de l'échelle. De telles impulsions sont obtenues aisément par transmission à travers un matériau dispersif. Dans le visible, cependant, tous les matériaux transparents présentent une dispersion de vitesse de groupe positive (et relativement faible) si bien que cette méthode n'est pas très adaptée et doit souvent être accompagnée d'un dispositif de mise en forme plus complexe¹. Dans l'infrarouge, par contre, il existe des matériaux à dispersion de vitesse de groupe positive (comme le Germanium) ou négative (comme le CaF_2) [92]. Par conséquent, une dérive de fréquence arbitraire peut être obtenue simplement par transmission à travers un matériau de nature et d'épaisseur appropriée. Les courbes de dispersion du germanium et du CaF_2 sont représentées sur la figure 3.2. Pour une longueur d'onde de 5 μm , la dispersion de vitesse de groupe est égale à +890 fs^2/mm pour le germanium et à -590 fs^2/mm pour le CaF_2 . Par conséquent, des matériaux de quelques dizaines de millimètres d'épaisseur suffisent à obtenir les dérives de fréquence de $\pm 20000 \text{ fs}^2$ nécessaires pour les expériences d'ascension vibrationnelles dans les hémoprotéines (voir section 1.4.2 page 53).

Dans une seconde étape, il pourrait être intéressant d'exciter la vibration du CO à l'aide d'impulsions de forme temporelle arbitraire. Pour réaliser une mise en forme plus complète des

1. Il peut s'agir du dispositif représenté sur la figure C.1, ou plus simplement d'un étireur à réseaux, identique à ceux présents dans les chaînes d'amplification des lasers femtosecondes.

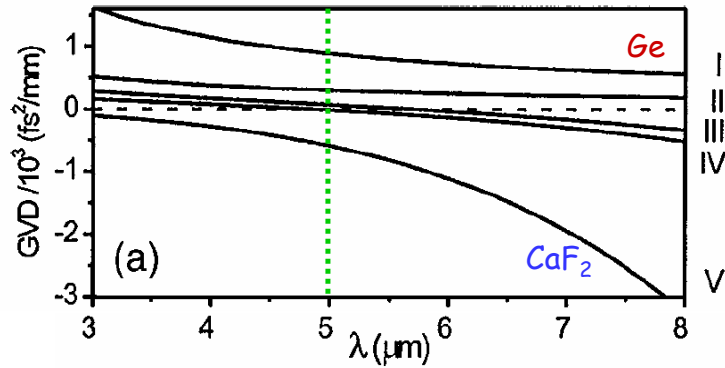


FIG. 3.2 : Dispersion de vitesse de groupe dans le germanium (Ge) et le CaF_2 . Cette figure est tirée de la référence [92].

impulsions infrarouges, plusieurs méthodes ont été développées. Celles-ci sont présentées dans l'annexe C.

3.1.2.2 Architecture de l'expérience pompe-sonde résolue spectralement

Dans nos expériences, les impulsions pompe et sonde sont deux répliques de la même impulsion infrarouge. Celle-ci est engendrée par différence de fréquences dans un cristal de AgGaS_2 , suivant un accord de phase de type I. La pompe et la sonde présentent donc de nombreuses caractéristiques identiques : en particulier, elles ont le même spectre, la même durée et la même polarisation. Elles ne diffèrent que par leur énergie, la sonde étant environ 50 fois moins intense que la pompe.

La figure 3.3 montre le schéma de l'expérience pompe-sonde résolue spectralement. Après l'étape de différence de fréquences, nous éliminons les impulsions signal et complémentaire à l'aide d'un filtre passe haut en longueur d'onde (ce filtre -fourni par Spectrogon- présente une longueur d'onde de coupure de $3.3 \mu\text{m}$). L'impulsion infrarouge est alors dispersée dans une lame de CaF_2 ou de germanium. Nous engendrons ensuite deux répliques de cette impulsion à l'aide d'une lame séparatrice en CaF_2 : l'impulsion réfléchie constitue la sonde, tandis que l'impulsion transmise est la pompe. La lame séparatrice est légèrement prismatique, de façon à ce que le faisceau réfléchi par la face arrière soit séparé spatialement du faisceau sonde (réfléchi par la face avant).

La pompe et la sonde sont ensuite focalisées dans l'échantillon étudié avec deux lentilles de focales identiques, égales à 50 mm. Les deux faisceaux ont donc la même taille dans l'échantillon. Idéalement, nous souhaiterions avoir une sonde plus petite que la pompe, mais compte tenu de l'encombrement des différentes optiques, il est difficile de focaliser la sonde avec une lentille de

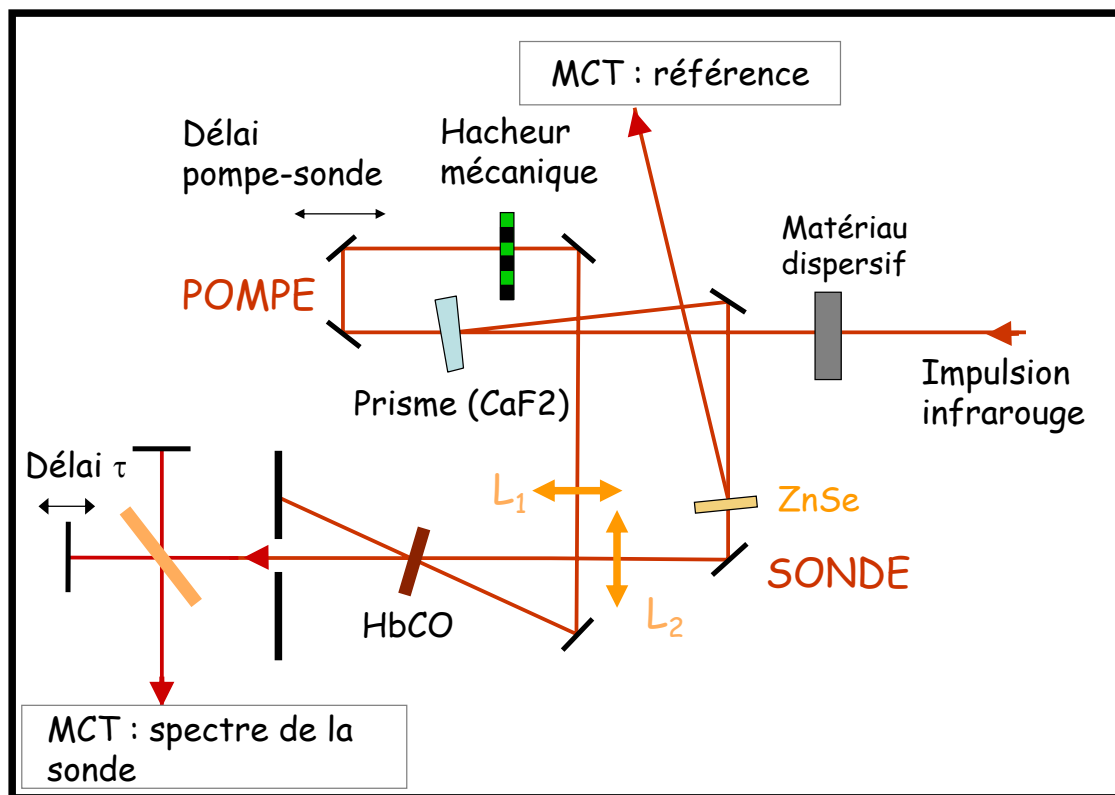


FIG. 3.3 : Schéma de l'expérience pompe-sonde infrarouge résolue spectralement. Les faisceaux pompe et sonde sont séparés à l'aide d'une lame en CaF_2 légèrement prismatique : l'angle entre les faisceaux réfléchis par les deux faces est de l'ordre de 1° ; il est suffisamment faible pour que le faisceau transmis ne soit pas trop décalé, mais suffisamment élevé pour que les deux faisceaux réfléchis soient focalisés par la lentille L_2 en deux taches complètement distinctes. Les lentilles L_1 et L_2 ont des focales de 50 mm. La première est en ZnSe, la seconde en CaF_2 ou en ZnSe, selon les expériences (pour les expériences utilisant une sonde visible, nous avons été obligé de remplacer la lentille L_2 , initialement en ZnSe, par une lentille en CaF_2 , qui transmet le visible en deçà de 550 nm. Une référence est prélevée sur le trajet de la sonde, avant transmission par l'échantillon, au moyen d'une lame séparatrice en ZnSe non traitée. Avec ce dispositif expérimental, l'intensité de la sonde sur l'échantillon est égale à 2 % de celle de la pompe. Pour atténuer plus largement la sonde, on peut utiliser une densité neutre.

plus courte focale. De plus, comme nous ne disposons pas d'une énergie infrarouge démesurée, nous avons choisi de focaliser la pompe au maximum pour atteindre la puissance crête la plus élevée possible dans l'échantillon. (Ce choix sera discuté dans la section 3.4.2.3).

Les faisceaux pompe et sonde se propagent suivant des directions différentes et se croisent dans l'échantillon. L'angle entre leurs directions de propagation est de 5 à 10°. Cette configuration permet d'éliminer spatialement l'onde de pompe transmise par l'échantillon : pour cela, nous plaçons simplement un diaphragme à iris sur le trajet de l'impulsion sonde². Enfin, nous mesurons le spectre de la sonde après transmission par l'échantillon, au moyen du spectromètre par transformée de Fourier décrit dans la section 2.2.1.2.

Le délai pompe-sonde est ajusté à l'aide d'un moteur pas-à-pas, dont le pas de déplacement est de 0.1 μm et la course maximale d'une trentaine de centimètres.

L'échantillon est positionné sur un porte-échantillon mobile, qui permet de le déplacer suivant un mouvement de rotation. Nous choisissons en général un mouvement assez lent (quelques tours par seconde), qui n'assure pas un renouvellement complet du volume excité par la pompe à chaque nouveau tir laser. En effet, le mouvement de rotation a simplement pour but d'éviter un échauffement local de l'échantillon : pour un échantillon immobile, l'expérience montre que l'illumination pendant plusieurs minutes consécutives par une impulsion infrarouge de durée 300 fs et d'énergie 2 μJ conduit à la dégradation de l'échantillon. Notons que cette dégradation intervient d'autant plus tard que l'impulsion de pompe présente une dérive de fréquence élevée (en valeur absolue), c'est-à-dire une durée importante. Le mouvement de rotation permet de faire des acquisitions pendant plusieurs heures consécutives sans dégradation de l'échantillon.

3.1.2.3 Superposition des deux faisceaux infrarouges

La superposition des deux faisceaux infrarouges est le point délicat de cette expérience : en effet, il s'agit de superposer spatialement et temporellement des faisceaux de diamètre 40 μm et de durée 100 fs. De plus, il n'existe aucun dispositif simple (comme un œil, ou une carte) pour matérialiser ces faisceaux³. Il faut donc réaliser l'alignement de l'expérience en utilisant uniquement les détecteurs infrarouges MCT.

Alignement grossier de l'expérience : Dans une première étape, nous nous assurons que les faisceaux signal et infrarouge sont colinéaires après l'étage de différence de fréquences. Nous réalisons ensuite un alignement grossier de l'expérience pompe-sonde en utilisant le faisceau signal, que l'on matérialise facilement à l'aide d'une carte infrarouge⁴.

2. Comme ces deux faisceaux ont la même longueur d'onde et la même polarisation, c'est le seul moyen de les séparer.

3. En réalité, il existe des cartes qui permettent de matérialiser des faisceaux infrarouges très intenses (quelques microjoules) et de diamètres inférieurs au millimètre, mais elles ne sont pas suffisamment sensibles pour pouvoir être utilisées ici. Ces cartes fonctionnent par effet thermique, et mesurent une élévation de température provoquée par la présence du faisceau infrarouge.

4. N.d.E. : La suite de l'aventure serait largement simplifiée si le filtre éliminant le signal et le complémentaire n'était pas prismatique... En réalité, après l'ajout du filtre, il faut reprendre la direction du faisceau infrarouge

Superposition spatiale et mesure de la taille des faisceaux : Après avoir réalisé cet alignement grossier, nous disposons à la place de l'échantillon un diaphragme de diamètre assez large (4 mm environ) sur lequel deux lames de rasoir sont collées à angle droit (voir figure 3.4). Nous contrôlons la position de l'ensemble en utilisant les platines micrométriques x y z de l'échantillon. Cela nous permet de mesurer la taille des faisceaux infrarouges dans les directions verticales et horizontales, ainsi que de réaliser leur superposition spatiale⁵. Nous mesurons des diamètres de faisceau de 40 μm à mi-hauteur, pour la pompe et la sonde, dans les deux directions. Nous ajustons aussi la position des lentilles L_1 et L_2 (voir schéma expérimental) de façon à ce que les faisceaux pompe et sonde soient focalisés au même endroit.

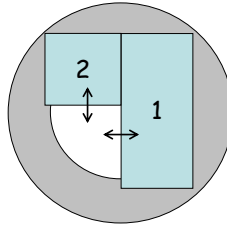


FIG. 3.4 : Lames de rasoir (1) et (2) collées à angle droit sur un diaphragme : ce dispositif permet à la fois de mesurer la taille des faisceaux sonde et pompe, et de réaliser leur superposition spatiale.

Superposition temporelle et mesure de la durée des impulsions : Dans une dernière étape, nous remplaçons le diaphragme et les deux lames de rasoir par un cristal de GaAs d'épaisseur 100 μm taillé selon la direction 111 (il s'agit du même cristal que celui utilisé dans l'autocorrélateur et le HOT SPIDER temporel). Nous réalisons ainsi un autocorrélateur non-linéaire et non-colinéaire, dont le fonctionnement est décrit dans le paragraphe 2.2.2.1 page 114 : lorsque les deux ondes infrarouges sont superposées spatialement et temporellement dans le cristal, une onde doublée est émise sur la bissectrice de leurs directions de propagation. L'intensité de cette onde doublée varie en fonction du délai pompe-sonde comme la corrélation croisée des intensités pompe et sonde, c'est-à-dire comme l'autocorrélation de l'impulsion infrarouge initiale. Ce dispositif permet donc à la fois d'affiner la superposition spatiale des deux faisceaux infrarouges, de réaliser leur superposition temporelle, et de mesurer leur durée à l'endroit précis où ils sont utilisés. Sur la figure 3.5, nous avons représenté le signal d'autocorrélation pour compenser le décalage induit par le filtre.

5. N.d.E. : Pourquoi aligner l'expérience avec un tel dispositif plutôt qu'avec un simple diaphragme de diamètre 50 ou 100 μm ? parce que l'encombrement du marbre et l'angle important entre les faisceaux pompe et sonde font qu'il est impossible de refocaliser les faisceaux pompe et sonde sur un même détecteur. Il faut donc changer le détecteur de position entre l'alignement de la pompe et de la sonde. Pour cela, il faut laisser passer les faisceaux, et donc retirer le diaphragme. Mécaniquement, on n'est jamais sûr de repositionner le diaphragme au même endroit pour aligner le faisceau suivant... Avec le dispositif utilisé, on peut véritablement mesurer la position du faisceau sonde, et amener la pompe à la même place.

mesuré pour deux impulsions de dérives de fréquences opposées : la figure montre que ces deux impulsions ont des durées identiques.

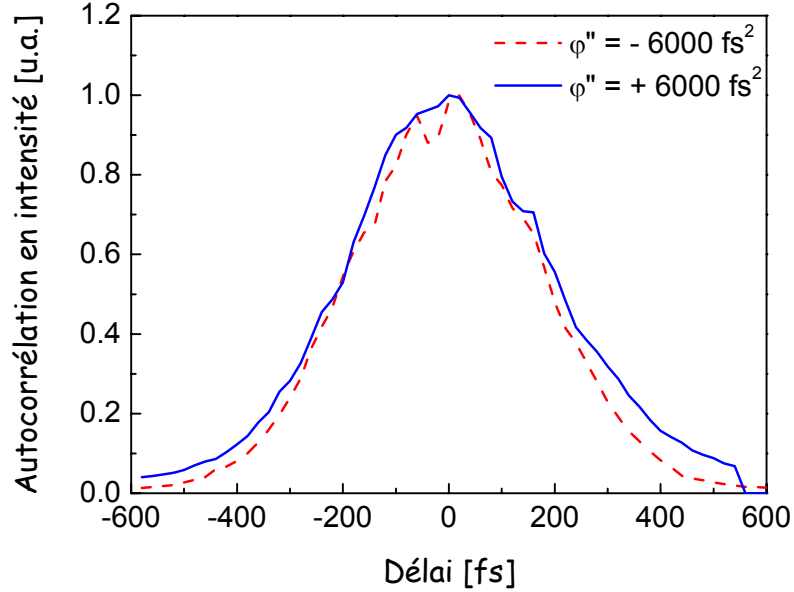


FIG. 3.5 : Autocorrélations en intensité mesurées dans un cristal de GaAs en configuration non-colinéaire, pour deux impulsions de dérives de fréquence $+6000 \text{ fs}^2$ et -6000 fs^2 . Ces autocorrélations ont des largeurs à mi-hauteur presque identiques, égales à $420 \pm 10 \text{ fs}$. En supposant que les deux impulsions ont un profil temporel gaussien, nous en déduisons leur durée, qui est de 300 fs .

Remarque : L'intensité de l'onde de pompe transmise par le cristal de GaAs varie brutalement en fonction de la position longitudinale du cristal. Plus précisément, nous observons une diminution de 90 % de la transmission de la pompe lorsque le cristal est placé au col du faisceau : à la position où la transmission de la pompe est minimale, nous mesurons un diamètre du faisceau pompe compris entre 35 et 40 μm . Cette variation de transmission est provoquée par un effet non-linéaire que nous n'avons pas identifié précisément : il pourrait par exemple s'agir d'un effet d'autofocalisation. Pour l'onde de sonde (moins intense) nous observons un effet similaire, quoique moins prononcé. Cet effet non-linéaire permet trouver facilement la position du col de chacun des faisceaux, et de vérifier qu'ils sont situés dans un même plan transverse. Cependant, elle nous oblige à atténuer les faisceaux d'un facteur 20 (environ) avant de réaliser la corrélation croisée dans GaAs, ce qui rend le signal de corrélation plus difficile à trouver et à optimiser...

3.1.2.4 Rapport signal sur bruit

Plusieurs techniques différentes sont employées conjointement pour améliorer le rapport signal sur bruit du spectre différentiel.

Tout d'abord, nous avons essayé de réduire au maximum les fluctuations d'énergie des impulsions infrarouges. Pour cela, l'ensemble de la pièce est climatisé à une température constante à 0.5°C près. Le laser Hurricane produit un train d'impulsions dont les fluctuations sont le plus souvent inférieures au pourcent. De plus, chacun des étages non-linéaires est légèrement saturé (c'est le cas de l'amplificateur paramétrique optique et de la différence de fréquence), ce qui permet d'atténuer les fluctuations des impulsions amplifiées. Ensuite, l'ensemble de l'expérience, depuis la sortie du laser Hurricane jusqu'au spectromètre par transformée de Fourier, est placée sous un capot qui élimine l'effet des courants d'air. L'ensemble de tous ces éléments conduit à des fluctuations inférieures au pourcent dans l'infrarouge. Lors de toutes nos expériences, nous avons pu tester l'effet de chacun des éléments précédemment cités sur la stabilité infrarouge : tous s'avèrent déterminants.

Ensuite, nous prélevons une référence proportionnelle au faisceau sonde avant transmission par l'échantillon (voir figure 3.3). Nous divisons chaque mesure de la sonde par cette référence, ce qui permet de réduire l'effet des fluctuations de l'intensité infrarouge. Les détecteurs infrarouges utilisés pour mesurer la sonde et la référence sont identiques. Ce sont des détecteurs HgCdTe (ou MCT) refroidis à l'azote liquide, dont la surface sensible est de 1 mm² (Référence : JD15D22, Judson).

Les signaux issus des détecteurs infrarouges sont amplifiés d'un facteur 100 grâce à des amplificateurs réalisés au laboratoire par Xavier Solinas. Le temps de réponse de l'ensemble détecteur-amplificateur est de quelques μ s. Les signaux amplifiés sont envoyés sur une carte d'acquisition : celle-ci contient des échantionneurs bloqueurs qui intègrent le signal uniquement pendant un temps identique au temps de réponse des amplificateurs. Nous éliminons ainsi l'ensemble du bruit situé en dehors de cette plage temporelle (c'est-à-dire pendant le reste de la milliseconde qui nous sépare du tir laser suivant). Nous obtenons un signal numérique, échantillonné à la cadence de 1 kHz. De plus, nous plaçons sur le trajet de la pompe infrarouge un hacheur mécanique synchronisé sur le laser et fonctionnant à une cadence de 500 Hz, bloquant une impulsion de pompe sur deux. Par conséquent, le signal différentiel recherché se situe à une fréquence de 500 Hz. L'utilisation du hacheur mécanique permet donc de s'affranchir des fluctuations basses fréquences de la chaîne de détection.

Résultats : Comme nous l'avons déjà mentionné, il faut 5 minutes pour faire l'acquisition d'un spectre avec une résolution de 3 cm⁻¹ et un rapport signal sur bruit de 0.7 à 0.8 % (voir paragraphe 2.2.1.3 page 110).

3.1.2.5 Préparation de l'échantillon

Au cours de nos expériences, nous avons travaillé sur deux types de protéines : l'hémoglobine et la myoglobine. Nous décrivons ici la préparation de chacun de ces échantillons.

Préparation de l'échantillon de carboxy-hémoglobine (HbCO) Nous utilisons de l'hémoglobine humaine, purifiée dans le laboratoire de Mike Marden à Villejuif à partir de poches de sang «périmées». Les molécules d'hémoglobine sont alors placées dans une solution tampon

de pH neutre. Selon les échantillons, le ligand fixé sur les protéines est du dioxygène ou du monoxyde de carbone, et la concentration en hèmes (dans la solution) varie entre 5 et 9 millimolaires (mM).

Réalisation de la solution utilisée dans nos expériences A partir de ces échantillons, nous réalisons plusieurs manipulations avant d'obtenir la solution utilisée dans nos expériences. Tout d'abord, nous changeons la solution tampon dans laquelle baignent les protéines. Nous remplaçons la solution à base de H_2O par une solution à base de D_2O , dont l'absorption infrarouge autour de $5\text{ }\mu\text{m}$ est considérablement plus faible [124]. Pour cela nous utilisons un concentrateur, qui ressemble à une «passoire» laissant passer toutes les molécules dont les dimensions sont plus faibles que celles de l'hémoglobine. La nouvelle solution tampon est préparée en diluant une solution de TrisHCl très concentrée dans du D_2O .

Nous réalisons une solution dont la concentration en protéines est maximale, de façon à utiliser des échantillons les plus minces possibles et à limiter le nombre de molécules de D_2O vues par le champ infrarouge. Nous obtenons ainsi une concentration en hèmes comprise entre 15 et 20 millimolaires, qui est proche de celle mesurée dans les globules rouges (20 millimolaires). Au delà d'une telle concentration, le mélange devient visqueux et inutilisable.

Après cette première étape, nous plaçons la protéine dans un excès de dithionite, qui assure que l'atome de fer de l'hème se trouve sous sa forme réduite (Fe^{2+}) et non sous sa forme oxydée (Fe^{3+}). Enfin, nous plaçons la solution sous une atmosphère de CO pendant plusieurs minutes, de façon à ce que chaque hème fixe une molécule de CO . Toutes les manipulations se font sous argon, pour éviter que du dioxygène se fixe sur la protéine.

Après préparation, une partie de la solution est conservée au congélateur, pour être utilisée par la suite (la protéine peut être décongelée au moins 3 ou 4 fois sans être dégradée).

Préparation et caractérisation de l'échantillon Nous plaçons quelques dizaines de microlitres de la solution ainsi réalisée entre deux lames de CaF_2 d'épaisseur 2 mm et de diamètre 25 mm, séparées par une rondelle intercalaire d'épaisseur $50\text{ }\mu\text{m}$. Pour vérifier que chaque hème présent dans la solution a bien fixé une molécule de CO , nous mesurons ensuite le spectre d'absorption visible de l'échantillon, entre des longueurs d'onde de 500 et 650 nm. Comme le montre la figure 3.23 page 174, nous devons obtenir deux pics d'égale intensité, pour des longueurs d'onde de 540 et 569 nm.

Nous mesurons enfin le spectre infrarouge de l'échantillon, directement dans l'expérience : pour cela, nous enregistrons le spectre de la sonde avec et sans échantillon, et nous calculons le logarithme du rapport entre ces deux mesures. La figure 3.6 montre le résultat obtenu. L'échantillon présente une absorption infrarouge à 1951.7 cm^{-1} de l'ordre de 50 %. La largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est de $6.8 \pm 0.4\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons aussi mesuré la transmission de l'échantillon sur un domaine spectral plus étendu, compris entre les fréquences de 1570 et 2000 cm^{-1} . Outre le pic d'absorption du CO situé à 1951 cm^{-1} , nous mesurons aussi une diminution de la transmission pour des fréquences

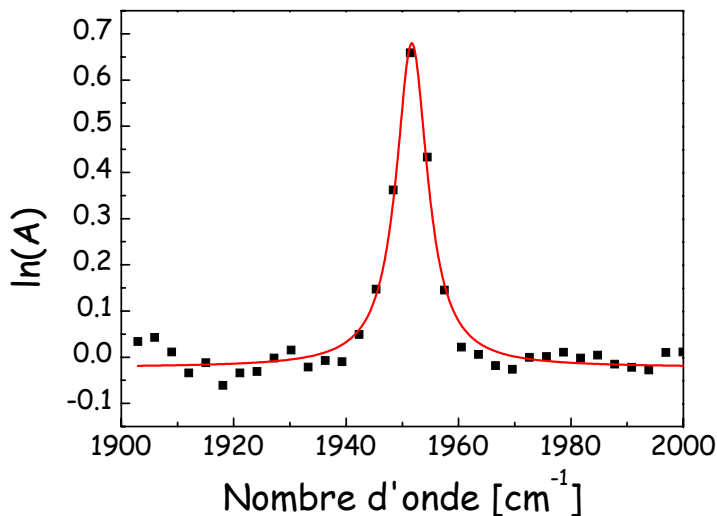


FIG. 3.6 : Spectre d'absorption linéaire de l'échantillon de HbCO. Ce spectre est mesuré directement dans l'expérience : nous calculons le logarithme du rapport entre les spectres de sonde mesurés avec et sans échantillon. Les carrés représentent les résultats de la mesure; ils sont ajustés par une lorentzienne (ligne continue) de largeur $6.8 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$, centrée à $1951.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ et d'amplitude 0.68 ± 0.02 (cela correspond à un facteur de transmission linéaire $\exp(-0.68) \approx 0.5$).

inférieures à 1850 cm^{-1} : cette diminution est due à l'absorption du D_2O , ainsi qu'à la protéine elle-même ; cette absorption augmente lorsque l'échantillon se dégrade, et peut donc être utilisée comme un contrôle de la qualité de l'échantillon. Pour des fréquences inférieures à 1700 cm^{-1} , l'absorption des bandes amides de la protéine vient s'ajouter à celle du D_2O , ce qui rend la solution très absorbante [124].

Préparation de l'échantillon de carboxy-myoglobine (MbCO) Nous avons utilisé de la myoglobine de cheval. Contrairement à l'hémoglobine humaine, cette protéine est commerciale : elle est vendue sous forme déshydratée par la société Sigma. L'élaboration de la solution utilisée dans nos expériences est assez proche de celle employée pour l'hémoglobine. Nous plaçons les molécules de myoglobine dans une solution tampon, réalisée en diluant une solution très concentrée de Tris-HCl dans du D_2O . Les protéines sont ensuite réduites par un excès de dithionite et placées sous atmosphère de CO pendant plusieurs minutes. La solution ainsi réalisée présente une concentration en hèmes comprise entre 5 et 10 millimolaires : au delà d'une telle concentration, le mélange devient visqueux. Nous obtenons donc une concentration plus faible que pour l'échantillon d'hémoglobine : en effet, une molécule d'hémoglobine contient 4 hèmes, tandis qu'une molécule de myoglobine n'en contient qu'un seul ; compte tenu de la taille respective de ces protéines, une concentration en hèmes environ deux fois supérieure peut être obtenue dans une solution d'hémoglobine que de myoglobine.

Nous préparons un échantillon d'épaisseur $170 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui conduit à une absorption infra-

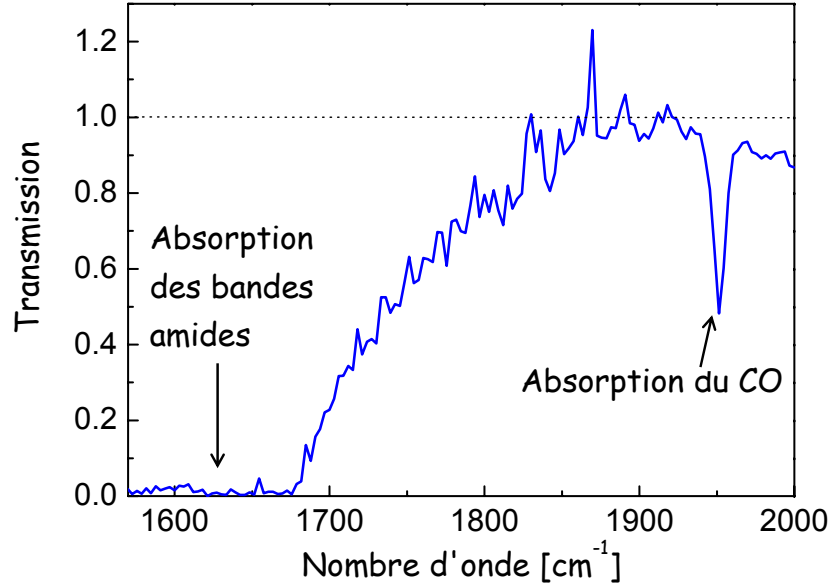


FIG. 3.7 : Transmission normalisée de l'échantillon (rapport entre les spectres de la sonde mesurés avec et sans échantillon). Pour réaliser cette figure, nous avons concaténé les spectres obtenus avec deux impulsions de sonde différentes, centrées à 1650 et 1890 cm^{-1} .

rouge de 50 % à la fréquence d'absorption du CO (1945 cm^{-1}).

3.2 Premiers résultats expérimentaux

3.2.1 Ascension vibrationnelle dans la carboxy-myoglobine

Première expérience d'ascension vibrationnelle Nous avons réalisé nos premières expériences d'ascension vibrationnelle dans l'échantillon de carboxy-myoglobine décrit précédemment. Pour ces expériences, l'impulsion de pompe est centrée à 1900 cm^{-1} , sa largeur spectrale est de 150 cm^{-1} et son énergie de $2 \mu\text{J}$. Cette impulsion est dispersée par deux lames de CaF_2 d'épaisseur 13 mm, ce qui correspond à une dérive de fréquence totale d'environ -15000 fs^2 . Le spectre différentiel mesuré pour un délai pompe-sonde de 2 ps est représenté sur la figure 3.8.

Remarque : Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit sont réalisées à un délai pompe-sonde supérieur à 1.6 ps (c'est-à-dire supérieur au temps de déphasage de la vibration excitée), ce qui nous permet de considérer que les cohérences sont complètement amorties lorsque la sonde mesure l'état du système.

Le pic positif à la fréquence σ_{10} (associé à la transition $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) provient d'une diminution de la population sur l'état fondamental et de l'apparition d'une population sur le premier état excité (voir section 3.1.1 page 140). Les deux pics négatifs indiquent une absorption induite associée aux transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$. Le signal négatif mesuré à la fréquence σ_{32} met en évidence la présence d'une population sur l'état $\nu = 2$. Pour des fréquences plus faibles,

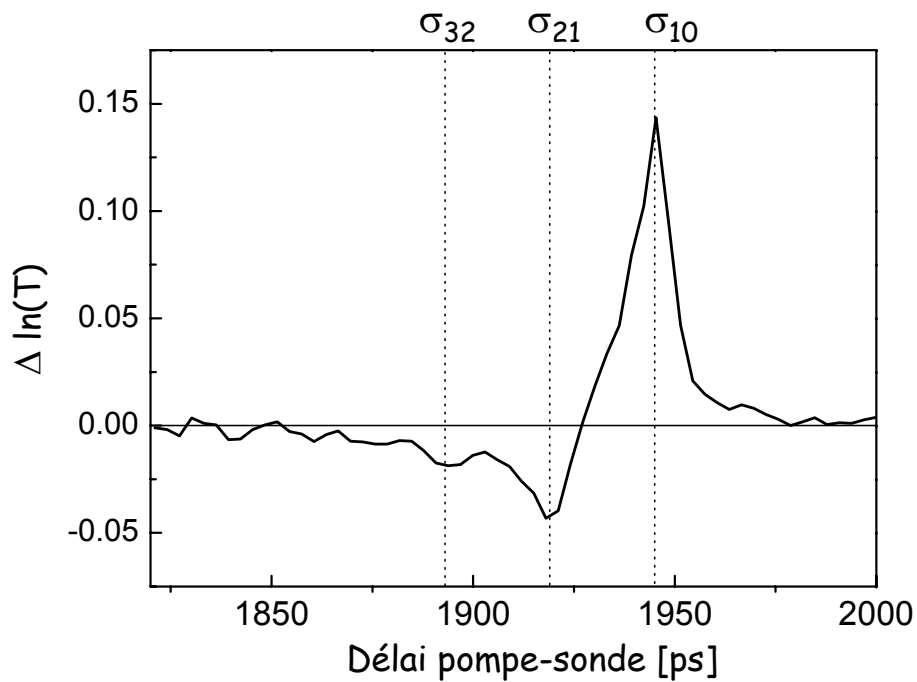


FIG. 3.8 : Spectre différentiel mesuré dans un échantillon de carboxy-myoglobine, pour un délai pompe-sonde de 2 ps. La vibration du CO est excitée avec une impulsion infrarouge centrée à 1900 cm^{-1} , d'énergie $2\text{ }\mu\text{J}$ et de dérive de fréquence -15000 fs^2 . Nous avons matérialisé les fréquences des transitions de l'échelle anharmonique par des barres verticales en traits pointillés.

le bruit est trop important pour déceler avec certitude la présence d'un signal négatif, qui témoignerait de la présence d'une population sur les niveaux plus élevés.

Le spectre différentiel représenté sur la figure 3.8 permet de déterminer la fréquence des trois premières transitions de l'échelle. Nous mesurons :

$$\sigma_{10} = 1945 \text{ cm}^{-1}, \quad \sigma_{21} = 1919 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma_{32} = 1893 \text{ cm}^{-1} \quad (3.4)$$

L'anharmonicité est donc constante pour ces premières transitions :

$$\sigma_{32} - \sigma_{21} = \sigma_{21} - \sigma_{10} = -26 \text{ cm}^{-1} \quad (3.5)$$

Le paramètre d'anharmonicité de l'échelle est $\alpha = (\sigma_{21} - \sigma_{10})/\sigma_{10} = -1.3\%$.

Le spectre différentiel mesuré (figure 3.8) permet aussi d'évaluer la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption de la première transition. Celle-ci est égale à 11 cm^{-1} , ce qui est compatible avec les mesures réalisées par Fayer *et al.* [13], par exemple (voir figure 3.10).

Confrontation avec des résultats de la littérature : En 1995, Hochstrasser *et al.* ont réalisé une expérience similaire en régime d'excitation faible [1]. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.9 : au cours de l'excitation, seul le premier niveau vibrationnel est peuplé. L'expérience réalisée permet de mesurer la fréquence des deux premières transitions de l'échelle. Les résultats obtenus sont : $\sigma_{10} = 1945 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma_{10} - \sigma_{21} = 26 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont identiques à celles mesurées dans nos expériences.

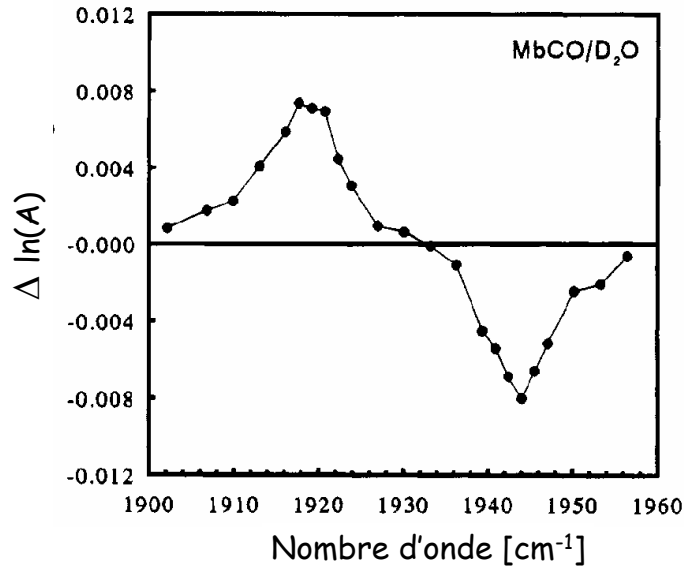


FIG. 3.9 : Expérience réalisée par Hochstrasser *et al.* [1]. Spectre d'absorption différentielle mesuré dans une expérience similaire à celle présentée dans ce manuscrit, mais en régime d'excitation faible.

Nos résultats sont aussi en accord avec l'anharmonicité mesurée par Fayer *et al.* au cours d'une expérience d'échos de photons [125] : $\sigma_{10} - \sigma_{21} = 25.3 \text{ cm}^{-1}$.

Quelques considérations sur les largeurs des raies d'absorption : Le spectre différentiel mesuré (figure 3.8) montre que les raies d'absorption des transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ se recouvrent. Cela complique l'interprétation des courbes expérimentales. En effet, si les pics d'absorption étaient plus étroits et donc bien séparés, la transmission différentielle s'annulerait entre chaque pic, et les courbes mesurées présenteraient des modulations plus importantes. On pourrait alors plus facilement discerner les différents pics d'absorption.

En réalité, le spectre infrarouge de MbCO est composé de trois bandes A_0 , A_1 et A_3 centrées (respectivement) aux fréquences de 1965 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} (voir figure 3.10) [13]. Ces bandes sont attribuées à des conformations différentes de la myoglobine, et plus précisément à une géométrie un peu modifiée de la poche de l'hème [126,13]. D'autres expériences ont montré que le spectre d'absorption du CO lié à l'hémoglobine est plus étroit [1] (les contributions des bandes A_0 et A_3 sont plus faibles). Pourtant, l'hémoglobine est un système plus compliqué que la myoglobine : en effet, elle est constituée de 4 sous-unités communiquant entre elles, chacune de ces sous-unités présentant une structure très proche de celle de la myoglobine. Cette complexité n'apparaît donc pas dans le spectre infrarouge. Par conséquent, la carboxy-hémoglobine est mieux adaptée aux expériences d'ascension vibrationnelles que la carboxy-myoglobine : dans la suite toutes les expériences présentées concerneront exclusivement des molécules de CO liées à l'hémoglobine.

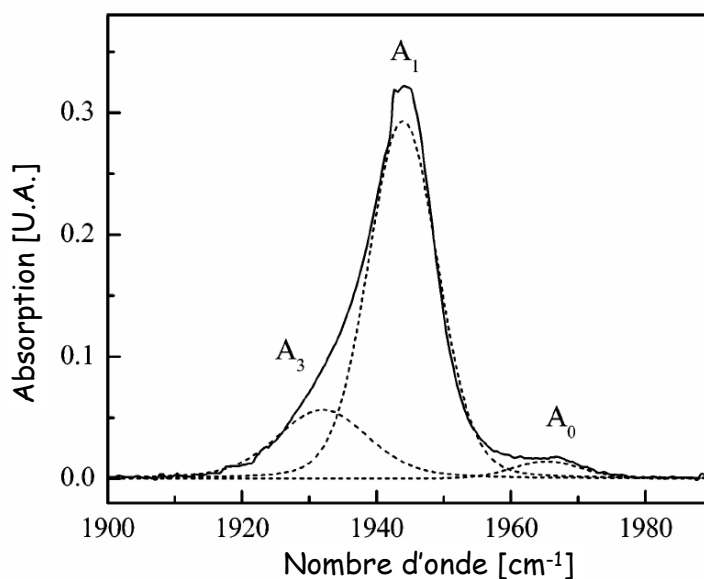


FIG. 3.10 : Spectre d'absorption de la carboxy-myoglobine dans l'état vibrationnel fondamental mesuré par Fayer *et al.* [13].

3.2.2 Une ascension vibrationnelle plus ou moins efficace selon la dérive de fréquence utilisée

Dans cette section, nous comparons les spectres différentiels mesurés dans l'échantillon de HbCO pour trois impulsions de pompe différentes. Ces trois impulsions ont la même énergie (qui est de $2.2 \mu\text{J}$ environ sur l'échantillon), le même spectre (centré à 1890 cm^{-1} et de largeur à mi-hauteur 170 cm^{-1}) et le même diamètre ($40 \mu\text{m}$). Le seul paramètre qui les différencie est leur dérive de fréquence :

- La première de ces impulsions est dispersée à l'aide de deux lames de Germanium d'épaisseur 5 mm et de diamètre 50 mm , disposée à l'incidence de Brewster (qui correspond à un angle d'incidence de 76 degrés, puisque l'indice du Germanium est égal à 4.016 à $5 \mu\text{m}$). En tenant compte de la dispersion supplémentaire ajoutée par la lame séparatrice de CaF_2 (d'épaisseur 3 mm) et la lentille en ZnSe (également d'épaisseur 3 mm), nous obtenons une dérive de fréquence totale de $+6000 \text{ fs}^2$ pour cette impulsion⁶. Sa durée est de 300 fs .
- La seconde impulsion est dispersée par deux lames de CaF_2 d'épaisseurs 3 et 5 mm . Additionnée à la dispersion de la lame séparatrice de CaF_2 et de la lentille en ZnSe , la dérive de fréquence totale obtenue est de -6000 fs^2 . La durée de l'impulsion est là encore de 300 fs .
- La troisième impulsion est dispersée par une lame épaisse de CaF_2 , d'épaisseur 60 mm , à laquelle on rajoute une lame mince de 1 mm pour obtenir une énergie par impulsion identique à celle des deux impulsions précédentes, sur l'échantillon. L'impulsion ainsi dispersée présente une dérive de fréquence de -32000 fs^2 et une durée de 1.4 ps .

Les autocorrélations en intensité mesurées pour les deux premières impulsions sont représentées sur la figure 3.5, tandis que le spectre des impulsions apparaît sur la figure 3.11. Cette dernière figure montre que le spectre est suffisamment large pour recouvrir une dizaine de transitions de l'échelle : plus précisément, en utilisant uniquement la partie du spectre pour laquelle l'intensité est supérieure à la moitié de sa valeur maximale, l'impulsion devrait permettre de peupler le sixième niveau excité de la vibration. Sur ce spectre, nous remarquons aussi un «bruit» important, surtout dans un domaine de fréquences compris entre 1700 et 1950 cm^{-1} . Celui-ci est dû à l'absorption de l'eau contenue dans l'air de la pièce. Cet effet nuit à la fois à la qualité de l'excitation et à celle de la détection. Notons toutefois que le spectre de l'impulsion sur l'échantillon est beaucoup moins modulé que celui représenté ici, qui correspond au spectre sur le détecteur infrarouge. En effet, le faisceau infrarouge se propage sur environ un mètre entre le cristal de différence de fréquences et l'échantillon, et sur 2.5 ou 3 mètres entre le cristal de différence de fréquences et le détecteur. Par conséquent, ces fluctuations nuisent moins à la qualité de l'excitation qu'à celle de la détection. Par ailleurs, en ce qui concerne la détection, il faut remarquer que ces raies d'absorption de l'eau apparaissent à la fois dans le spectre mesuré en présence et en absence de pompe. Comme nous réalisons une mesure différentielle, nous nous

6. Pour une fréquence de 1900 cm^{-1} , la dispersion de vitesse de groupe du CaF_2 est de $-500 \text{ fs}^2/\text{mm}$ et celle du germanium est de $+930 \text{ fs}^2/\text{mm}$

intéressons uniquement au rapport de ces deux spectres, qui n'est pas affecté par ces raies d'absorption. Celles-ci on simplement pour effet de rajouter un bruit aux fréquences où la sonde est grandement diminuée. Pour s'en affranchir, nous avons prévu d'étanchéifier le capot recouvrant l'ensemble de l'expérience, et de le purger sous air sec ou sous azote.

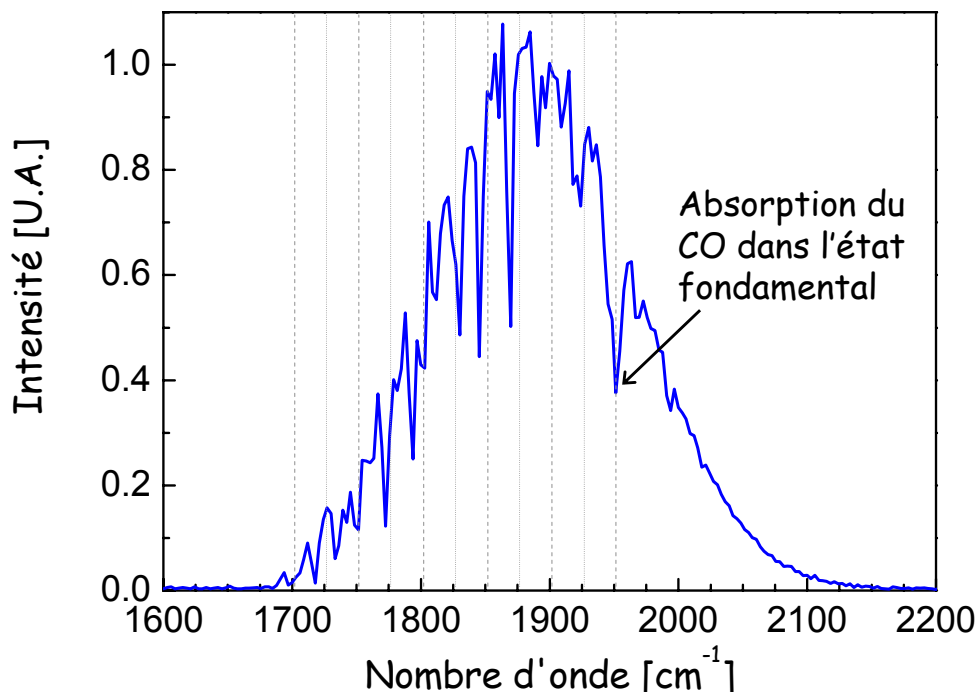


FIG. 3.11 : Spectre des impulsions infrarouges utilisées pour l'expérience dont les résultats sont représentés figure 3.12. Les traits verticaux (en pointillés ou en points) représentent la position de toutes les transitions de l'échelle accessibles avec cette impulsions : il y en a une dizaine.

Résultats : En excitant les molécules de HbCO avec ces trois impulsions différentes, nous mesurons les spectres différentiels représentés sur la figure 3.12. Le délai pompe-sonde est de 16 ps pour les trois courbes.

Pour les trois spectres différentiels mesurés, tous les pics associés aux transitions $\nu \rightarrow \nu + 1$, avec $\nu \geq 1$ sont négatifs : cela signifie que l'absorption induite est supérieure à l'émission stimulée, ou en d'autres termes que la population vibrationnelle décroît de façon monotone quand ν augmente. La figure 3.12 montre aussi que l'impulsion correspondant à une excitation non-séquentielle du système (dont la dérive de fréquence est de $+6000 \text{ fs}^2$) permet de gravir l'échelle vibrationnelle jusqu'au troisième niveau excité. Comme le prévoit la théorie, une impulsion de dérive de fréquence égale en valeur absolue mais opposée en signe conduit à une ascension vibrationnelle plus efficace, puisque nous mesurons alors une population dans tous les niveaux $\nu \leq 6$. Pour l'impulsion de dérive de fréquence $\varphi'' = -32000 \text{ fs}^2$, nous enregistrons un pic négatif d'amplitude plus importante à la fréquence σ_{76} , ce qui signifie que la population sur le niveau

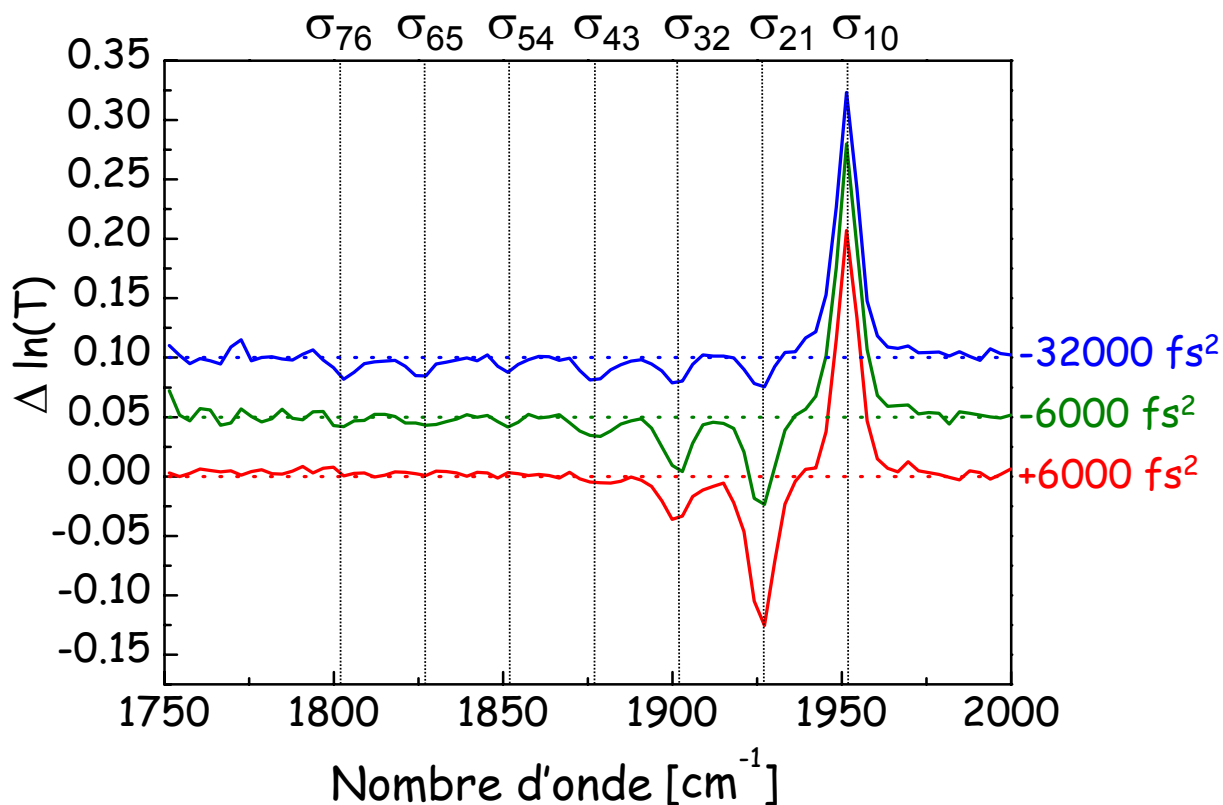


FIG. 3.12 : Spectres différentiels obtenus pour trois valeurs de la dérive de fréquence de l'impulsion pompe : -32000 fs^2 (en haut), -6000 fs^2 (au milieu), et $+6000 \text{ fs}^2$ (en bas). Les temps d'acquisition des trois courbes sont (respectivement) de 165 mn, 124 mn et 63 mn. Le délai pompe-sonde est de 16 ps pour toutes les courbes. Nous avons matérialisé les fréquences des transitions de l'échelle anharmonique par des barres verticales en traits pointillés.

$\nu = 6$ est plus élevée et que l'ascension vibrationnelle est plus efficace. En supposant que la population sur tous les niveaux supérieurs est nulle et que les dipôles d'absorption sont ceux d'un oscillateur harmonique, nous en déduisons que la population sur le niveau $\nu = 6$ est égale à 0.5 %.

Remarque : Les spectres différentiels de la figure 3.12 ont été obtenus en divisant le spectre mesuré en présence de la pompe par le spectre mesuré en absence de pompe (et en prenant le logarithme de ce rapport). Cela explique pourquoi le bruit augmente quand on s'écarte du centre du spectre de sonde. En particulier, le bruit devient très important pour les fréquences correspondant aux transitions élevées (σ_{76} , σ_{87} , etc...)

Comparaison avec la théorie : Pour vérifier que l'ascension vibrationnelle est théoriquement plus efficace avec une impulsion de $\varphi'' = -32000 \text{ fs}^2$ qu'avec une impulsion de $\varphi'' = -6000 \text{ fs}^2$, nous calculons la population dans l'échelle en utilisant les paramètres suivants : nous choisissons une surface de 0.9π pour l'impulsion excitatrice (nous verrons dans la section 3.4.2.2 page 189 que cette surface correspond effectivement à l'énergie utilisée dans cette expérience) ; le temps de déphasage et l'anharmonicité sont ceux que nous mesurons sur les courbes expérimentales. Les résultats sont présentés sur la figure 3.13. Pour ce calcul, nous ne tenons pas compte de la relaxation vibrationnelle ni des inhomogénéités du système, ce qui explique pourquoi nous prévoyons la présence d'une population dans des niveaux beaucoup plus élevés que ce qu'indiquent les spectres différentiels mesurés. Cette simulation montre que l'ascension est plus efficace avec une impulsion de $\varphi'' = -32000 \text{ fs}^2$ qu'avec une impulsion de $\varphi'' = -6000 \text{ fs}^2$: en effet, dans le premier cas la somme des populations dans tous les niveaux $\nu \geq 6$ est plus importante et l'excitation permet d'atteindre des niveaux plus élevés.

3.2.3 Temps de déphasage et anharmonicité des fréquences

Les spectres différentiels mesurés permettent de déterminer la position et la largeur à mi-hauteur des raies d'absorption associées à chaque transition $\nu \rightarrow \nu+1$, avec $\nu \leq 6$. Ceci constitue un premier résultat spectroscopique intéressant sur la vibration du CO liée à l'hémoglobine. En utilisant de nombreux spectres différentiels mesurés dans des conditions expérimentales différentes, nous obtenons les résultats recensés dans le tableau de la figure 3.14.

Temps de déphasage : La figure 3.14 montre que les largeurs des raies d'absorption sont de l'ordre de 6 ou 7 cm^{-1} pour toutes les transitions étudiées, ce qui correspond à des temps de déphasage de l'ordre de 1.6 ps pour chacune des raies vibrationnelles. Cette valeur est suffisamment élevée pour assurer que l'interaction entre la vibration et le champ électrique infrarouge s'effectue dans le régime cohérent. En effet, même pour l'impulsion la plus longue (de durée 1.4 ps), chaque transition individuelle se fait suivant un temps significativement plus court que la durée de l'impulsion, et donc que le temps de déphasage. Ce résultat est important car il autorise une ascension cohérente (donc efficace) de l'échelle vibrationnelle.

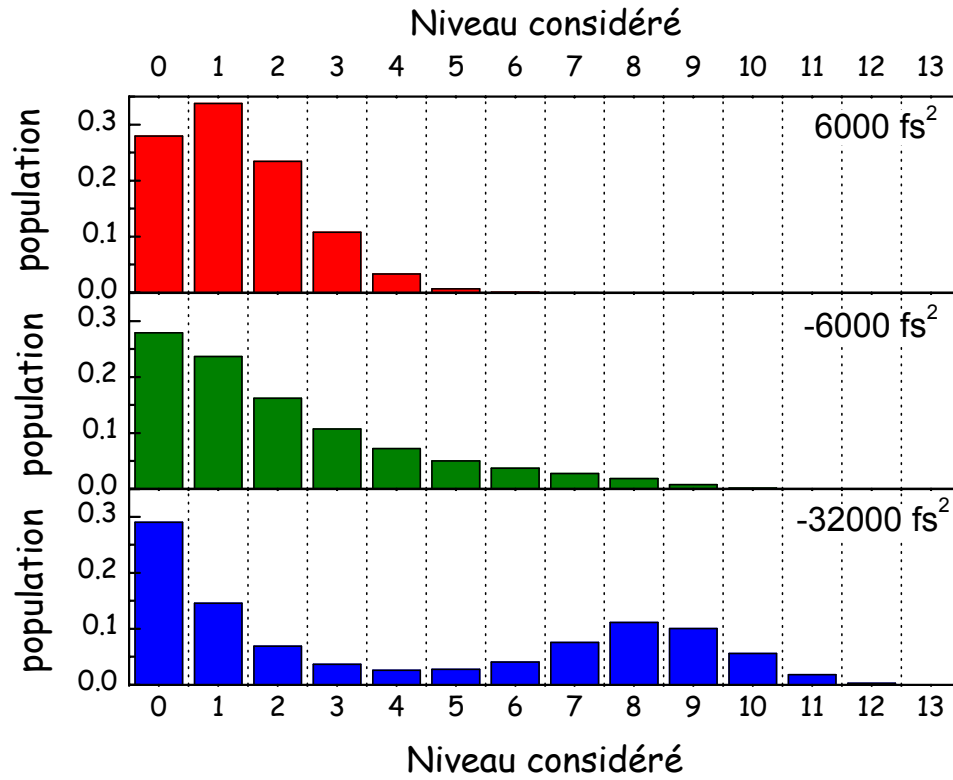


FIG. 3.13 : Calcul de la population dans tous les niveaux d'énergie pour une impulsion excitatrice de dérive de fréquence $+6000 \text{ fs}^2$ (en haut), -6000 fs^2 (au milieu) et -32000 fs^2 (en bas). Paramètres de la simulation : l'impulsion de pompe a une surface de 0.9π ; son spectre est centré à 1890 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} ; anharmonicité de l'échelle : $\alpha = -1.28 \%$; temps de relaxation : $T_2 = 1.56 \text{ ps}$ et $T_1 = 200 \text{ ps}$ pour tous les niveaux.

Transition	Position de la raie [cm ⁻¹]	Largeur spectrale [cm ⁻¹]
0→1	1951.6 ± 0.1	6.5 ± 0.2
1→2	1926.2 ± 0.2	6.9 ± 0.5
2→3	1901.2 ± 0.2	7 ± 0.5
3→4	1877.1 ± 0.6	7.3 ± 1
4→5	1850.8 ± 1	5.6 ± 1.5
5→6	1826.0 ± 1	5.9 ± 1.5
6→7	1803.5 ± 2	6.3 ± 2

FIG. 3.14 : Position et largeur des raies d'absorption des 7 premières transitions de la vibration du CO liée à l'hémoglobine. L'incertitude est plus grande pour les transitions élevées pour deux raisons : tout d'abord, dans l'éventail des spectres différentiels utilisés pour ce tableau, seulement quelques uns présentent des pics d'absorption aux fréquences $\sigma_{n+1,n}$ avec $n \geq 4$; ensuite, comme nous l'avons déjà mentionné, les spectres différentiels sont plus bruités aux voisinage des transitions élevées (pour lesquelles l'intensité de la sonde est plus faible).

Anharmonicité de la vibration : Sur la figure 3.15, nous avons représenté les fréquences $\sigma_{n+1,n}$ des transitions $n \rightarrow n + 1$ en fonction de n . Cette figure montre que les fréquences des transitions sont régulièrement espacées, c'est à dire que l'anharmonicité de l'échelle est constante. Nous pouvons ajuster la position des raies d'absorption par une droite d'équation :

$$\sigma_{n+1,n} = 1951.5 (\pm 0.1) - 25.03 (\pm 0.06) n \quad (3.6)$$

(les valeurs sont données en cm⁻¹, et les incertitudes tiennent compte des incertitudes sur la position des fréquences reportées dans le tableau de la figure 3.14).

Par conséquent, les fréquences des transitions obéissent à la relation :

$$\sigma_{n+2,n+1} - \sigma_{n+1,n} = \alpha \sigma_{10} \approx -25.0 \text{ cm}^{-1} \quad (3.7)$$

Le paramètre d'anharmonicité α , définit dans la section 1.1.1.1, est égal à -1.28 %.

Confrontation avec des résultats de la littérature : En 1995, Hochstrasser *et al.* ont réalisé une expérience similaire en régime d'excitation faible, dont les résultats sont représentés sur la figure 3.16 [1]. Cette expérience permet de déterminer la fréquence et la largeur spectrale des raies d'absorption correspondant aux deux premières transitions de l'échelle. Les résultats obtenus sont : $\sigma_{10} = 1951 \text{ cm}^{-1}$; $\sigma_{10} - \sigma_{21} = 26 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\sigma_{10} = 8 \text{ cm}^{-1}$. Ces valeurs sont compatibles avec celles mesurées dans nos expériences.

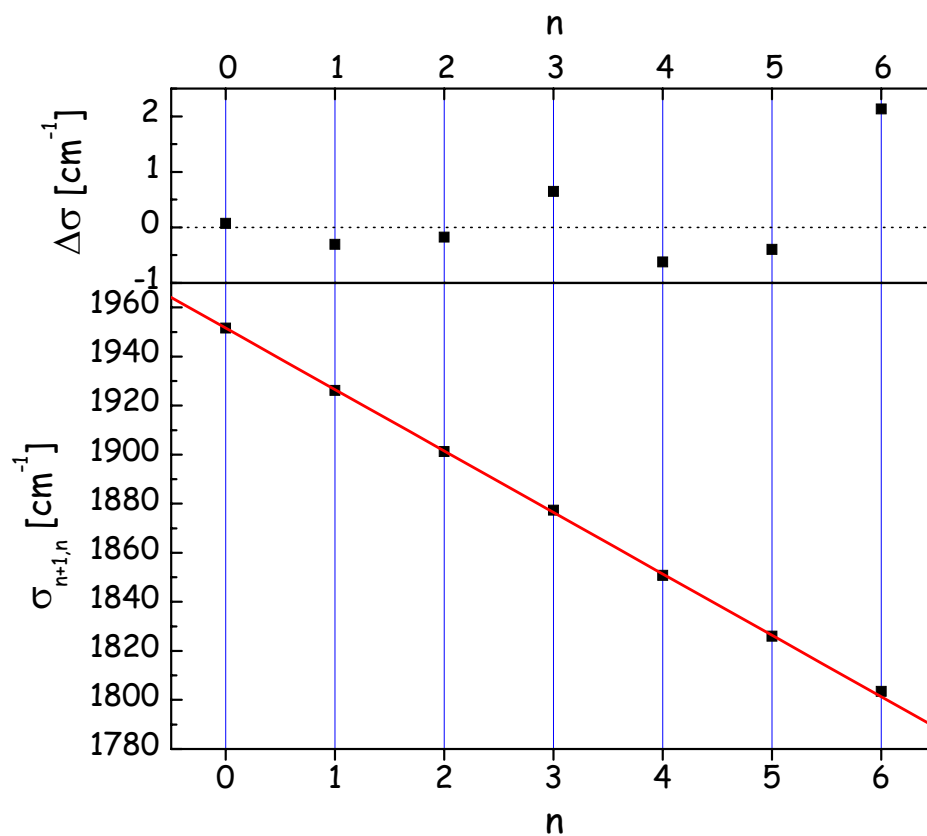


FIG. 3.15 : En bas : fréquences des 7 premières transitions de la vibration du CO liée à l'hémoglobine ; le trait continu représente l'ajustement de la position des fréquences par une droite d'équation : $\sigma_{n+1,n} = 1951.5 (\pm 0.1) - 25.03 (\pm 0.06) n$, où les fréquences sont données en cm^{-1} . En haut : différences entre les fréquences des différentes transitions et la droite résultant de l'ajustement précédent.

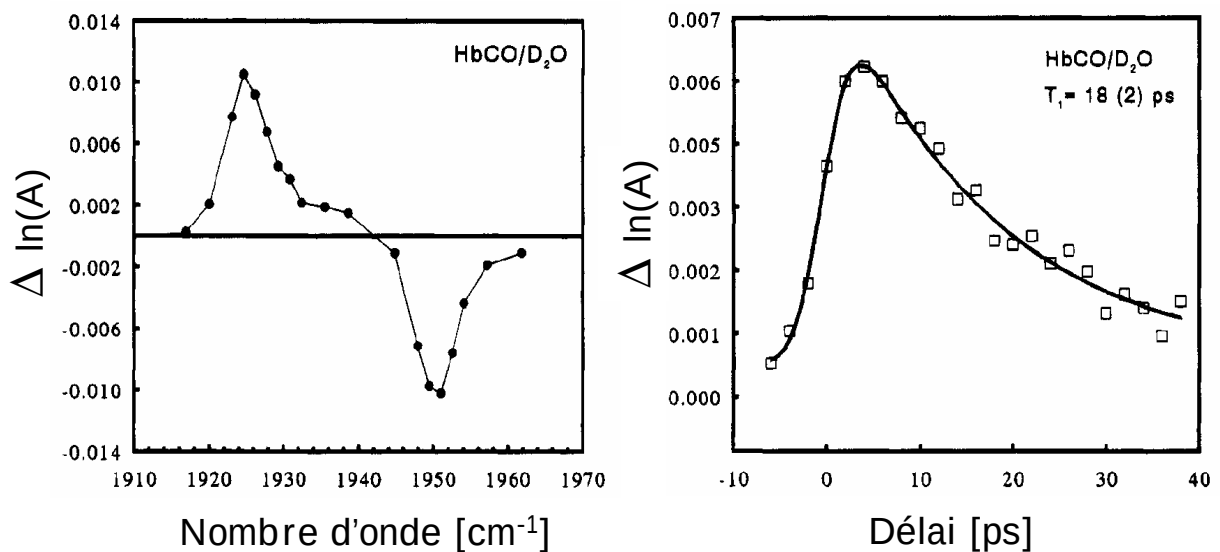


FIG. 3.16 : Expérience réalisée par Hochstrasser et al. [1]. A gauche : spectre différentiel mesuré dans HbCO au cours d'une expérience similaire à celle présentée dans ce manuscrit, mais en régime d'excitation faible. A droite : évolution temporelle de la transmission différentielle de l'échantillon à la fréquence σ_{10} . Hochstrasser et al. mesurent ainsi la durée de vie du niveau $\nu = 1$, et obtiennent une valeur de 18 ± 2 ps.

3.2.4 Résultats obtenus pour un délai pompe-sonde de 7 ps

Plaçons-nous maintenant à un délai pompe-sonde plus court. La figure 3.17 montre un spectre différentiel mesuré 7 ps après l'excitation de la vibration par une impulsion de dérive de fréquence $\varphi'' = -32000 \text{ fs}^2$ dont le spectre est centré à 1920 cm^{-1} . Les autres paramètres de l'impulsion (son énergie, sa largeur spectrale et son diamètre) sont identiques à ceux des impulsions utilisées pour les expériences de la figure 3.12. Sur la figure 3.17, nous avons également représenté le spectre différentiel à un délai pompe-sonde de 137 ps, pour lequel la population est presque entièrement retombée dans l'état fondamental. Ce spectre permet d'évaluer le bruit relatif de l'expérience. Enfin, nous avons représenté sur la figure 3.18 le spectre de la sonde infrarouge en présence et en absence de pompe, pour le délai pompe-sonde de 7 ps.

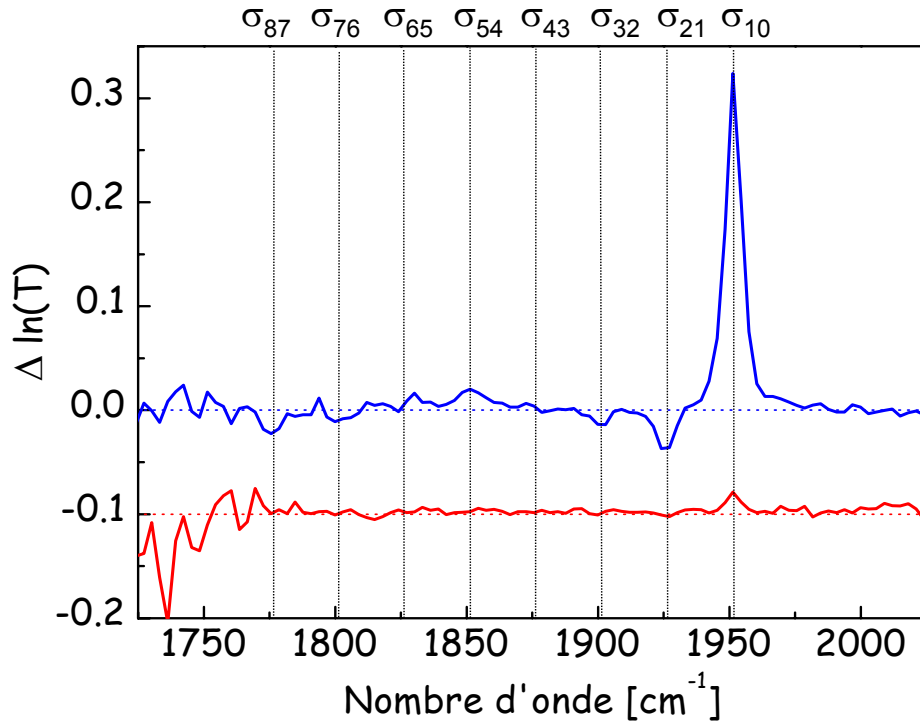


FIG. 3.17 : Spectre différentiel mesuré dans HbCO pour un délai pompe sonde de 7ps (en haut) et de 137 ps (en bas). L'impulsion de pompe présente une dérive de fréquence de -32000 fs^2 , une énergie de $2.2 \mu\text{J}$ et un diamètre de $40 \mu\text{m}$ sur l'échantillon. Son spectre est centré à 1920 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} . Le temps d'acquisition de cette courbe est de 120 minutes.

3.2.4.1 Régime d'excitation et quelques remarques sur la répartition de la population dans les niveaux excités

Régime d'excitation : Nous remarquons que la transmission différentielle du système à la fréquence σ_{10} est plus importante ici que pour les courbes de la figure 3.12 (correspondant au délai pompe-sonde de 16 ps). Ceci est principalement dû à deux effets : tout d'abord, le délai

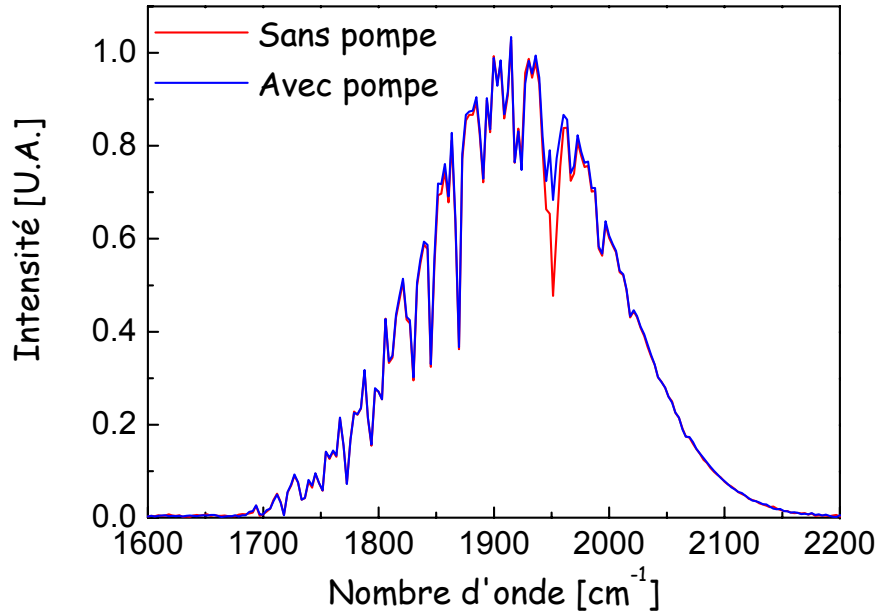


FIG. 3.18 : Spectre de la sonde infrarouge en présence et en absence de pompe. Ces deux spectres correspondent à l'expérience de la figure 3.17, pour un délai pompe-sonde de 7 ps.

pompe-sonde est ici plus faible, ce qui signifie que le système a eu moins de temps pour relaxer et qu'il se trouve donc dans un état plus excité ; ensuite, l'intensité de pompe à la fréquence σ_{10} est ici plus importante. En effet, le spectre de l'impulsion de pompe est centré à 1920 cm^{-1} , alors qu'il était centré précédemment à 1890 cm^{-1} ; compte tenu des largeurs spectrales des impulsions, ce décalage du spectre conduit à un gain d'un facteur 1.4 (environ) sur l'intensité de pompe à la fréquence σ_{10} .

Sur la figure 3.17, nous mesurons une transmission différentielle de 0.33 à la fréquence σ_{10} . Sachant que l'absorption de l'échantillon à cette même fréquence est environ de 0.68 (voir figure 3.6 page 150), nous en déduisons que la transmission différentielle mesurée correspond à un blanchiment de la moitié de la raie d'absorption non-perturbée. Si nous supposons que toute la population excitée se trouve dans l'état vibrationnel $\nu = 1$, ce signal de blanchiment s'interprète par une déplétion de 25 % de la population sur l'état fondamental, et l'apparition d'une population de 25 % dans l'état vibrationnel $\nu = 1$. Cependant, dans ce cas nous devrions observer un signal d'absorption induite d'amplitude identique (≈ 0.3) à la fréquence σ_{21} . La figure 3.17 montre que ce n'est pas le cas, et que la population excitée est en fait répartie de manière quasiment équitable sur l'ensemble des niveaux vibrationnels $1 \leq \nu \leq 7$. Cela signifie que la transmission différentielle mesurée à la fréquence σ_{10} résulte presque entièrement de la déplétion de la population de l'état fondamental, l'émission stimulée de $\nu = 1$ vers $\nu = 0$ étant quasiment négligeable. Nous en déduisons donc que près de la moitié des molécules de CO présentes dans le volume de la sonde ont été excitées par la pompe.

De plus, il est important de remarquer que les expériences se font en phase liquide, de telle sorte que les signaux mesurés représentent une moyenne sur toutes les orientations possibles des molécules de CO. Il existe aussi une deuxième source de moyennage provenant du fait que la pompe et la sonde ont la même taille, et donc que le volume de l'échantillon sondé n'a pas été excité par un faisceau de pompe homogène. Par conséquent, la probabilité d'excitation pour des molécules situées au centre du point focal et alignées parallèlement à la polarisation de la pompe est largement supérieure à 50 %. *NB : Nous discuterons plus longuement de ces différents moyennages dans la section 3.4.2 page 186.*

Observation d'une émission stimulée : Contrairement aux spectres différentiels mesurés pour un délai pompe-sonde de 16 ps, nous observons ici un pic positif à la fréquence σ_{54} . Ce pic positif montre qu'une inversion de population a été réalisée dans le système : la population sur le niveau $\nu = 5$ est supérieure à la population sur le niveau $\nu = 4$. A moins que la durée de vie du niveau 5 soit très inférieure à celles du niveau 4 et des niveaux $\nu \geq 6$, cette inversion de population est une preuve de la nature cohérente de l'excitation.

Présence d'une population de l'état $\nu = 7$: Nous mesurons un pic négatif à la fréquence σ_{87} , ce qui témoigne de la présence d'une population sur l'état $\nu = 7$. Le bruit situé à des fréquences plus faibles provient du fait que l'intensité du faisceau sonde chute dans cette région spectrale (voir figure 3.18).

Remarque sur le spectre différentiel mesuré pour un délai pompe-sonde de 137 ps : Le spectre différentiel mesuré pour un délai pompe-sonde de 137 ps montre une transmission différentielle positive à la fréquence d'absorption du CO dans son état fondamental (voir figure 3.17). Ce signal est supérieur au bruit enregistré pour les fréquences voisines : il est donc bien réel. De plus, nous retrouvons un signal identique sur d'autres courbes mesurées dans les mêmes conditions. La présence de ce pic positif pourrait éventuellement indiquer qu'une faible partie des molécules de CO ont été dissociées par la pompe infrarouge. Compte tenu de l'amplitude du pic mesuré (≈ 0.02), cette portion de molécules dissociées correspondrait environ à 3 % des molécules totales présentes dans le volume du faisceau de pompe.

L'ensemble de ces résultats montre que nous avons excité le système de façon très efficace : nous avons réussi à gravir l'échelle vibrationnelle jusqu'au niveau $\nu = 7$ (au moins), en excitant près de 50 % des molécules de CO situées dans le volume de l'impulsion de pompe. De plus, nous mettons en évidence une inversion de population entre les niveaux 4 et 5.

3.2.4.2 «Le problème de l'intégrale»

Le spectre différentiel représenté sur la figure 3.17 montre une autre particularité intéressante. Il présente un pic positif très important à la fréquence de la première transition, ce qui indique

qu'une grande partie (proche de 50 %) des molécules vues par le faisceau pompe ont été excitées. Normalement, cette population excitée devrait se retrouver sur les niveaux supérieurs de l'échelle, si bien que l'on devrait obtenir des pics négatifs d'amplitudes importantes pour les fréquences $\sigma_{n+1,n}$, avec $n \geq 2$. Dans le cadre d'un oscillateur faiblement anharmonique, nous allons montrer ci-dessous que ces pics négatifs devraient exactement compenser le pic positif obtenu à la fréquence σ_{10} , c'est-à-dire que l'intégrale du spectre différentiel devrait être nulle. La figure 3.17 montre que ce n'est manifestement pas le cas : nous chercherons donc ensuite à interpréter ce résultat.

Calcul de l'intégrale du spectre différentiel dans le cas d'un oscillateur faiblement harmonique : Le coefficient d'absorption de l'échantillon à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ s'écrit :

$$\alpha(\sigma_{n+1,n}) \propto |d_{n+1,n}|^2 (\rho_{n,n} - \rho_{n+1,n+1}) \quad (3.8)$$

où $d_{n+1,n}$ est l'élément de matrice de l'opérateur dipôle pour la transition $|n\rangle \rightarrow |n+1\rangle$. Nous pouvons modéliser le potentiel auquel est soumis la molécule de CO par un potentiel de Morse [127], qui permet de traduire l'équidistance des fréquences de transition mesurées expérimentalement (*i.e.* le fait que $\sigma_{n+2,n+1} - \sigma_{n+1,n}$ ne dépende pas de n). Pour un tel potentiel, les éléments de matrice de l'opérateur position sont connus de manière exacte [128, 129] :

$$\langle n|x|n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \frac{1 - 2\chi_e}{1 - 2\chi_e(n+1)} \sqrt{\frac{(1 - (2n+1)\chi_e)(1 - (2n+3)\chi_e)}{(1 - (n+1)\chi_e)(1 - 3\chi_e)}} \quad (3.9)$$

où χ_e traduit l'anharmonicité de la vibration : $\chi_e \approx -\alpha/2 \approx 0.6\%$. Lorsque $\chi_e \ll 1$ la relation précédente se simplifie en :

$$\langle n|x|n+1 \rangle \approx \sqrt{n+1} \left(1 + \frac{\chi_e n}{2}\right) \quad (3.10)$$

Compte tenu de la très faible valeur de χ_e , nous pouvons donc admettre que les éléments de matrice de l'opérateur position sont proportionnels à $\sqrt{n+1}$, comme pour l'oscillateur harmonique. Le dipôle $d_{n+1,n}$ est donc aussi proportionnel à $\sqrt{n+1}$, et on a :

$$\alpha(\sigma_{n+1,n}) \propto |\mu|^2 (\sqrt{n+1})^2 (\rho_{n,n} - \rho_{n+1,n+1}) \quad (3.11)$$

(où μ est le dipôle de la transition $0 \rightarrow 1$). Ainsi, la somme des absorptions sur toutes les transitions de l'échelle s'écrit :

$$\sum_{n \geq 0} \alpha(\sigma_{n+1,n}) \propto |\mu|^2 \sum_{n \geq 0} (n+1) (\rho_{n,n} - \rho_{n+1,n+1}) \quad (3.12)$$

$$\propto |\mu|^2 \left(\sum_{n \geq 0} \rho_{n,n} + \sum_{n \geq 0} n \rho_{n,n} - \sum_{n \geq 0} (n+1) \rho_{n+1,n+1} \right) \quad (3.13)$$

$$\propto |\mu|^2 \sum_{n \geq 0} \rho_{n,n} = |\mu|^2 \quad (3.14)$$

De plus, la transmission de la sonde à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ s'écrit :

$$\ln T(\sigma_{n+1,n}) = -\alpha(\sigma_{n+1,n})L \quad (3.15)$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon. L'intégrale de la courbe du spectre différentiel est donc :

$$\sum_{n \geq 0} \Delta \ln T(\sigma_{n+1,n}) = - \sum_{n \geq 0} \Delta \alpha(\sigma_{n+1,n})L = 0 \quad (3.16)$$

Cette intégrale doit donc être nulle. De manière générale, l'énergie de la sonde transmise par l'échantillon ne doit pas dépendre de la répartition de la population sur les différents niveaux d'énergie : en particulier, elle doit être identique que l'échantillon ait été excité par la pompe ou non.

Plusieurs interprétations à la présence d'une intégrale non-nulle : Contrairement à ce qu'indique le calcul précédent, l'intégrale du spectre différentiel représenté sur la figure 3.17 n'est manifestement pas nulle. Cela peut s'interpréter au moins de trois manières différentes :

- Une première interprétation pourrait être la présence d'une population sur des niveaux vibrationnels très excités ($\nu \geq 8$). L'intensité de la sonde étant quasiment nulle aux fréquences des transitions correspondantes, la méthode de détection utilisée ne permet pas de mettre en évidence la présence éventuelle d'une population sur ces niveaux. Bien que l'intensité de la pompe soit elle-aussi presque nulle à ces fréquences de transition, la figure 3.13 montre que l'on peut tout de même attendre la présence d'une population pour des niveaux $\nu \geq 8$. Cela s'explique par le régime d'excitation assez fort dans lequel nous travaillons.
- Une seconde interprétation pourrait être la dissociation des molécules de CO. Plusieurs études réalisées avec des impulsions excitatrices visibles montrent qu'après dissociation, les molécules de CO migrent en quelques centaines de femtosecondes vers un site appelé le «docking site» : leur fréquence d'absorption se situe alors autour de 2130 cm^{-1} [130]. Cette absorption est donc en dehors du spectre de la sonde infrarouge. Par conséquent, si une part significative des molécules de CO excitées sont dissociées, la population dans l'échelle vibrationnelle ne se conserve plus et l'intégrale n'a plus de raison de s'annuler. Notons que pour expliquer la courbe de la figure 3.17, il faudrait que 90% des molécules excitées par la pompe soient dissociées.
- La présence d'une intégrale non-nulle pourrait aussi s'interpréter par une anharmonicité électrique importante de la vibration, ce qui signifierait que les dipôles d'absorption des différentes transitions sont très différents de ceux d'un oscillateur harmonique. En effet, imaginons par exemple que ces dipôles soient identiques pour toutes les transitions de l'échelle : dans ce cas, l'absorption de la vibration aux fréquences des transitions élevées serait beaucoup plus faible que pour un oscillateur harmonique ; cela expliquerait pourquoi les pics négatifs de la figure 3.17 sont si faibles.

Pour étudier la première hypothèse, nous avons fait varier le délai pompe-sonde en cherchant à mettre en évidence l'apparition d'une population dans le niveaux $\nu \leq 7$ provenant de la relaxation d'une population située dans des niveaux plus élevés. La seconde hypothèse a été étudiée au cours d'une expérience employant une sonde visible de la dissociation, et dont les résultats sont présentés dans la section 3.3. La troisième hypothèse est étudiée dans la section 3.4.

3.2.5 Résultats expérimentaux en fonction du délai pompe-sonde

Expériences réalisées : Dans cette section, nous étudions l'évolution des spectres différentiels en fonction du délai pompe-sonde. Le délai pompe-sonde minimal utilisé dans nos expériences est de 7 ps : pour des délais plus courts, les spectres différentiels mesurés sont difficilement exploitables. En effet, nous mesurons les spectres avec une résolution de 3 cm^{-1} , ce qui correspond à un délai τ maximal de 6 ps entre les deux voies du spectromètre par transformée de Fourier. De plus, une portion de l'impulsion de pompe est diffusée par l'échantillon, et se superpose à l'impulsion de sonde mesurée dans le spectromètre. Par conséquent, dès que le délai pompe-sonde est inférieur à 6 ps, la présence de cette pompe diffusée se traduit par l'apparition d'oscillations dans le spectre mesuré, ce qui rend la mesure difficilement exploitable (à moins de sacrifier la résolution spectrale...).

Pour chaque délai pompe-sonde, nous enregistrons un spectre différentiel que nous ajustons par une somme de fonctions gaussiennes centrées sur les fréquences d'absorption des différentes transitions (qui sont spécifiées dans le tableau 3.14). Nous en déduisons ainsi la transmission différentielle de la sonde aux fréquences des transitions de l'échelle vibrationnelle. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3.19, 3.20 et 3.21. Pour chacune de ces figures, l'impulsion de pompe est identique à celle utilisée dans la section 3.2.4 page 163 excepté pour la dérive de fréquence qui est de -2000 fs^2 pour la figure 3.19 et de -32000 fs^2 pour les figures 3.20 et 3.21. Nous avons aussi représenté la somme des transmissions différentielles sur tous les niveaux (cette courbe est notée «somme», sur les trois figures) : comme les raies d'absorption des différentes transitions ont des largeurs identiques, cette somme est proportionnelle à l'intégrale des courbes de spectres différentiels.

Remarque : Nous retrouvons sur ces trois figures une tendance déjà décrite précédemment : le bruit est plus important pour les fréquences des transitions élevées. Pour cette raison, nous n'avons pas tracé les courbes correspondant aux fréquences σ_{87} .

Relaxation des populations : Tout d'abord, rappelons que la transmission différentielle à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ est proportionnelle à la différence des populations situées sur les niveaux $n+1$ et n . On ne peut donc pas interpréter les courbes des figures 3.19, 3.20 et 3.21 directement en terme de relaxation des populations. Il faut toutefois faire une exception à cette règle : le signal non nul mesuré pour la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ la plus basse (*i.e.* où n est maximum) est proportionnel à la population du niveau n , qui est dans ce cas le niveau le plus élevé dont la

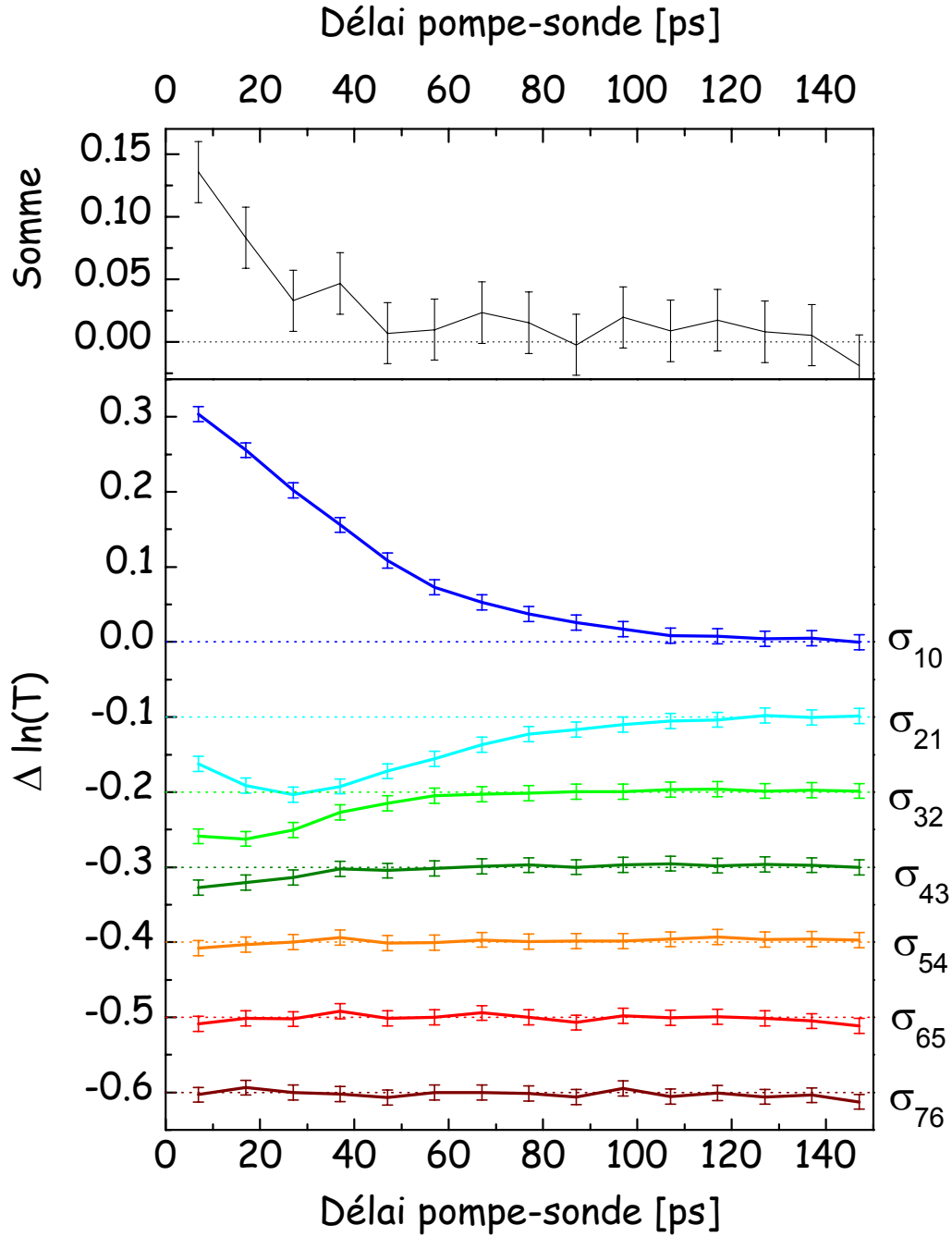


FIG. 3.19 : En bas : Evolution de la transmission différentielle de l'échantillon aux fréquences des transitions de l'échelle, en fonction du délai pompe-sonde. En haut : somme des transmissions différentielles mesurées aux fréquences $\sigma_{n+1,n}$ avec $n \leq 7$. Cette courbe est donc proportionnelle à l'intégrale des spectres différentiels. Ces résultats sont obtenus pour une impulsion de pompe de dérive de fréquence de -2000 fs^2 , et d'énergie environ $2.2 \mu\text{J}$ sur l'échantillon. Le spectre de la pompe est centré à 1915 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 180 cm^{-1} . Pour chaque délai pompe-sonde le temps d'acquisition est de 45 minutes.

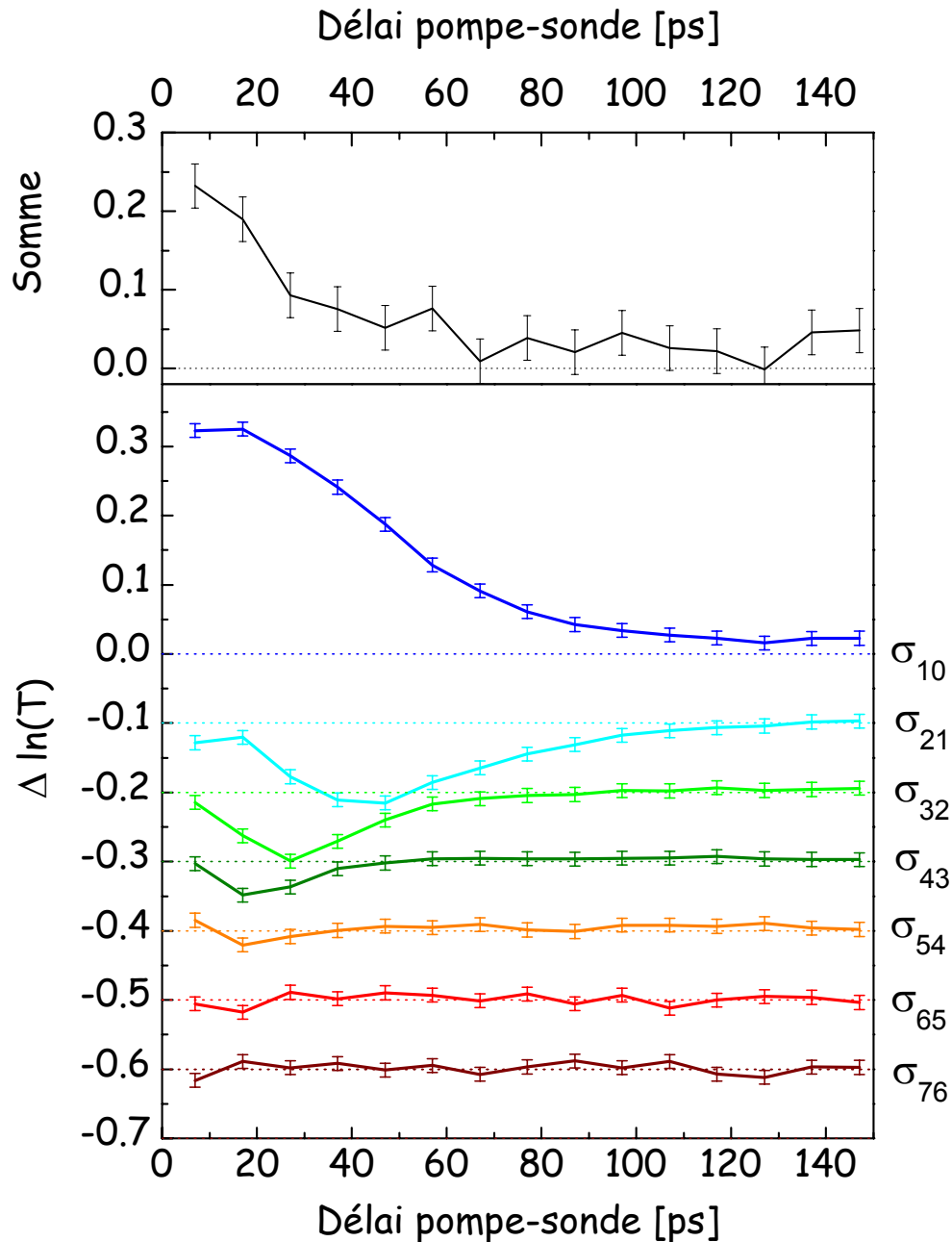


FIG. 3.20 : Evolution de la transmission différentielle de l'échantillon aux fréquences des transitions de l'échelle, en fonction du délai pompe-sonde. En haut : somme des transmissions différentielles mesurées aux fréquences $\sigma_{n+1,n}$ avec $n \leq 8$. Cette courbe est donc proportionnelle à l'intégrale des spectres différentiels. Ces résultats sont obtenus pour une impulsion de pompe de dérive de fréquence de -32000 fs^2 , et d'énergie environ $2.2 \text{ } \mu\text{J}$ sur l'échantillon. Le spectre de la pompe est centré à 1920 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} . Pour chaque délai pompe-sonde le temps d'acquisition est de 30 minutes.

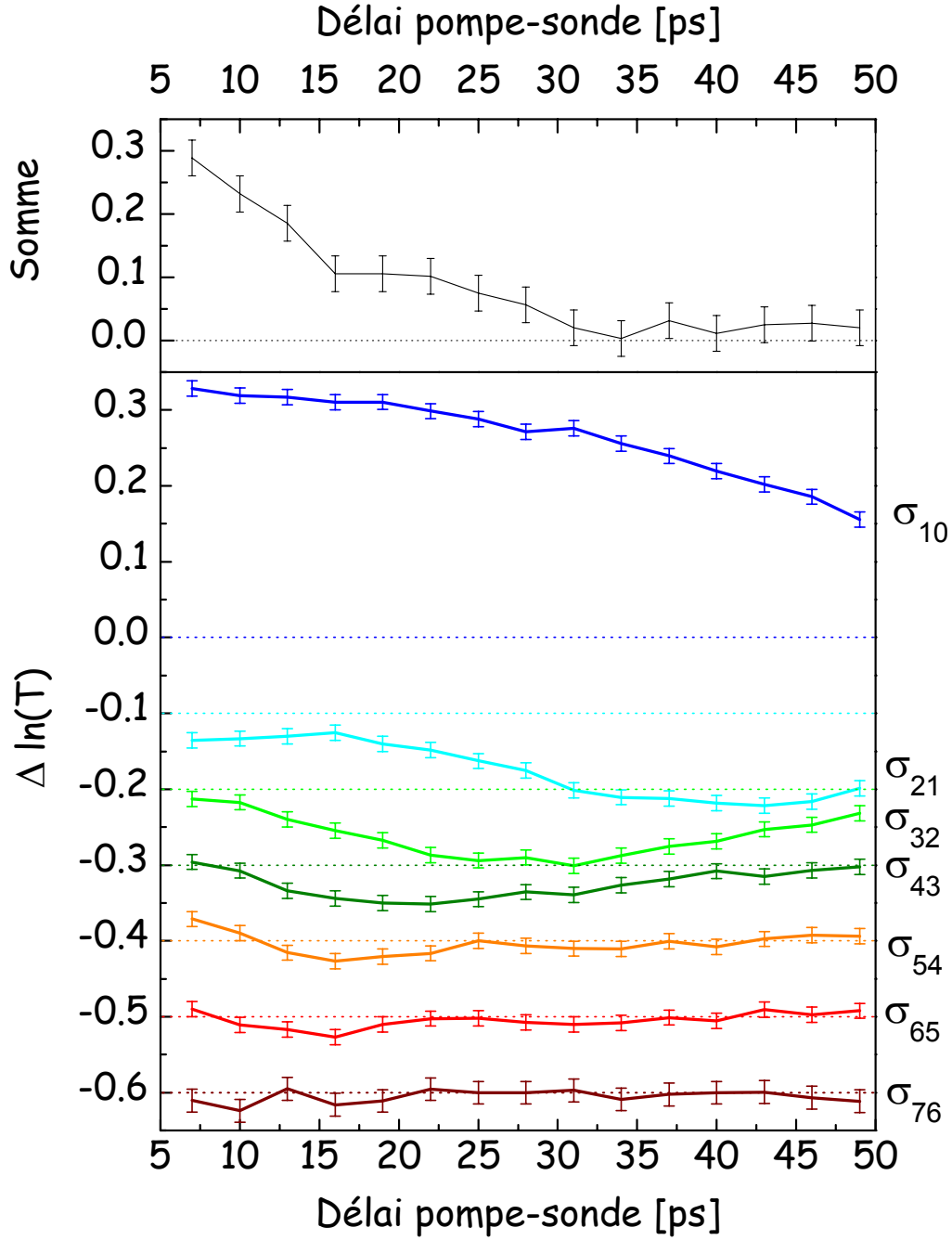


FIG. 3.21 : Evolution de la transmission différentielle de l'échantillon aux fréquences des transitions de l'échelle, en fonction du délai pompe-sonde. En haut : somme des transmissions différentielles mesurées aux fréquences $\sigma_{n+1,n}$ avec $n \leq 8$. Cette courbe est donc proportionnelle à l'intégrale des spectres différentiels. Ces résultats sont obtenus pour une impulsion de pompe de dérive de fréquence de -32000 fs^2 , et d'énergie environ $2.2 \mu\text{J}$ sur l'échantillon. Le spectre de la pompe est centré à 1920 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} . Pour chaque délai pompe-sonde le temps d'acquisition est de 45 minutes.

population n'est pas nulle. Dans la suite, nous nous intéresserons majoritairement à ce type de signal. Par exemple, observons les figures 3.21 et 3.20 : celles-ci montrent que les populations des niveaux 5, 4, 3 et 1 décroissent successivement, ce qui signifie que la population de chaque niveau relaxe vers les niveaux inférieurs. De plus, le fait que l'ensemble des signaux obtenus aux fréquences $\sigma_{n+1,n}$ avec $n \leq 5$ présentent un régime quasiment stationnaire avant de décroître (*i.e.* pendant la décroissance du niveau immédiatement supérieur) indique que la population de chaque niveau relaxe vers le niveau immédiatement inférieur. Pour un délai de 25 ps, les populations des niveaux 5 et 6 sont nulles, et le restent jusqu'à un délai de 147 ps au moins (voir figure 3.20). Si on réalise l'hypothèse (réaliste, d'après les résultats précédents) que les populations des niveaux $n \geq 8$ ne peuvent pas relaxer directement vers les niveaux $n \leq 5$, cela signifie qu'à partir du délai de 25 ps seuls les niveaux $n \leq 5$ sont peuplés. Pourtant, l'intégrale du spectre différentiel n'est pas nulle : cela prouve donc qu'elle n'est pas due à la présence d'une population sur des états très excités que la sonde ne permet pas de détecter. Par conséquent, la première hypothèse formulée précédemment quant à l'origine d'une intégrale non nulle n'est pas valable.

Relaxation de l'intégrale des spectres différentiels : Les trois figures montrent que l'intégrale des spectres différentiels décroît rapidement : un ajustement par une fonction exponentielle donne un temps de décroissance de 17 ps pour la courbe de la figure 3.19, de 30 ps pour la courbe de la figure 3.20 et de 12 ps pour la courbe de la figure 3.21. Par conséquent, si cette intégrale traduit une dissociation des molécules de CO, celles-ci se recombinaient rapidement à l'atome de Fer (on parle alors de recombinaison géminée). Pour une dérive de fréquence de -32000 fs^2 , il semblerait que l'intégrale ne s'annule pas complètement, même pour des délais pompe-sonde très longs de 140 ou 150 ps : nous retrouvons le signal mesuré au délai pompe-sonde de 137 ps, représenté sur la figure 3.17 page 163. Cette partie pourrait correspondre à une dissociation pour laquelle la molécule de CO sort de la poche de l'hème.

Mesure de la durée de vie des niveaux excités ? Les figures 3.19, 3.20 et 3.21 peuvent aussi permettre de mesurer les temps de vie des niveaux vibrationnels excités. Cependant, il faut pour cela connaître l'origine de l'intégrale non-nulle des spectres différentiels : en effet, si cette intégrale correspond à des molécules de CO qui ont été dissociées, il faut tenir compte d'une population qui a disparu de l'échelle, et qui réapparaît progressivement avec la chute de l'intégrale. Par contre, si l'intégrale s'interprète par une anharmonicité électrique de la vibration, l'ensemble de la population se répartit dans les différents niveaux de l'échelle vibrationnelle. Avant de poursuivre l'interprétation des différents spectres différentiels mesurés, nous allons donc présenter les expériences réalisées avec une sonde visible : les résultats de ces expériences permettront de déterminer si la présence d'une intégrale non-nulle est due à la dissociation des molécules de CO.

3.3 Une sonde visible

Dans cette section, nous décrivons l'expérience pompe-sonde infrarouge-visible. Au cours d'une brève introduction, nous examinerons si l'hypothèse de la dissociation est une hypothèse réaliste; nous décrirons le mécanisme mis en jeu lors d'une éventuelle dissociation, puis nous justifierons le choix d'une sonde visible pour la détection de cette dissociation. Ensuite, nous présenterons la mise en œuvre de l'expérience, ainsi que les principaux résultats obtenus.

3.3.1 Introduction

La dissociation, une hypothèse réaliste? La figure 3.22 montre l'allure de la surface de potentiel de la protéine en fonction de deux coordonnées de réaction: les distances interatomiques Carbone-Oxygène et Fer-Carbone. Nous avons aussi représenté l'échelle vibrationnelle de la molécule de CO (schématisée en jaune). Nous avons vu dans la section précédente que l'impulsion de pompe permettait de gravir cette échelle jusqu'à un niveau assez élevé ($\nu \geq 7$). Cela signifie qu'une énergie au moins équivalente à 7 photons infrarouges (à 1900 cm^{-1}) a été transmise à la vibration du CO. Comme cette vibration est fortement couplée à la vibration Fe-C [1], nous pouvons espérer qu'une partie de cette énergie se transmette à la vibration Fe-C: cela signifie qu'on se déplace sur la surface de potentiel suivant la coordonnée Fe-C (voir figure 3.22). L'énergie de liaison de la vibration Fe-C étant équivalente à cinq photons infrarouges environ (20 kcal/mol) [131, 132], nous pouvons espérer la dissocier, de manière indirecte. Il existe cependant une barrière d'énergie supplémentaire à la dissociation, qui n'est pas représentée sur la figure 3.22 et qui n'a jamais été mesurée précisément. Dans l'hémoglobine, des calculs [133] et des expériences [134] indiquent que cette barrière est de l'ordre de 30 à 35 kcal/mol, ce qui correspond à 8 photons infrarouges. Comme nous avons montré dans la section précédente que le niveau $\nu = 7$ était atteint au cours de l'excitation, l'hypothèse de la dissociation semble plausible.

Des expériences de dissociation indirecte de ce type ont été réalisées par le groupe de Motzkus dans les molécules de $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [7, 8]: dans ces expériences, les auteurs excitent un mode d'élongation antisymétrique de la molécule de CO, et parviennent à rompre une liaison entre l'atome de métal et une molécule de CO.

Pourquoi une sonde visible? La figure 3.23 montre le spectre d'absorption de la déoxy-hémoglobine (Hb) et la carboxy-hémoglobine (HbCO) dans le visible, entre 500 et 650 nm. Les absorptions sont celles des niveaux électroniques de l'hème. Ces courbes montrent que la dissociation du ligand modifie de façon importante le spectre d'absorption visible de la protéine, ce qui suggère l'utilisation d'une sonde visible pour détecter la dissociation.

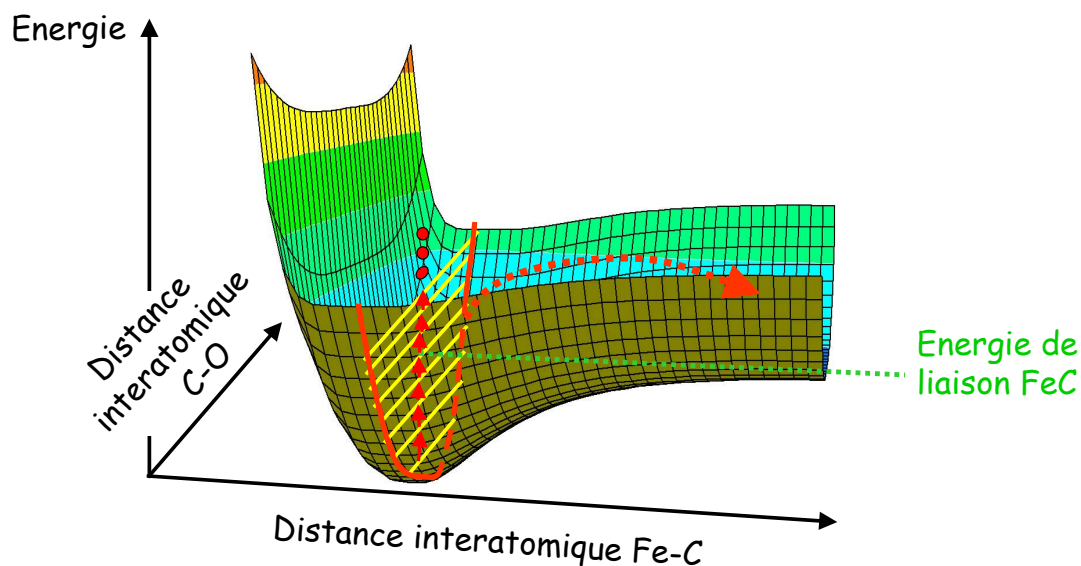


FIG. 3.22 : Allure de la surface de potentiel de la protéine en fonction de distances interatomiques Carbone-Oxygène et Fer-Carbone. Nous avons aussi schématisé l'excitation de la vibration du CO (flèches en traits continus) et le transfert d'énergie vers la liaison Fe-C (flèche en traits pointillés).

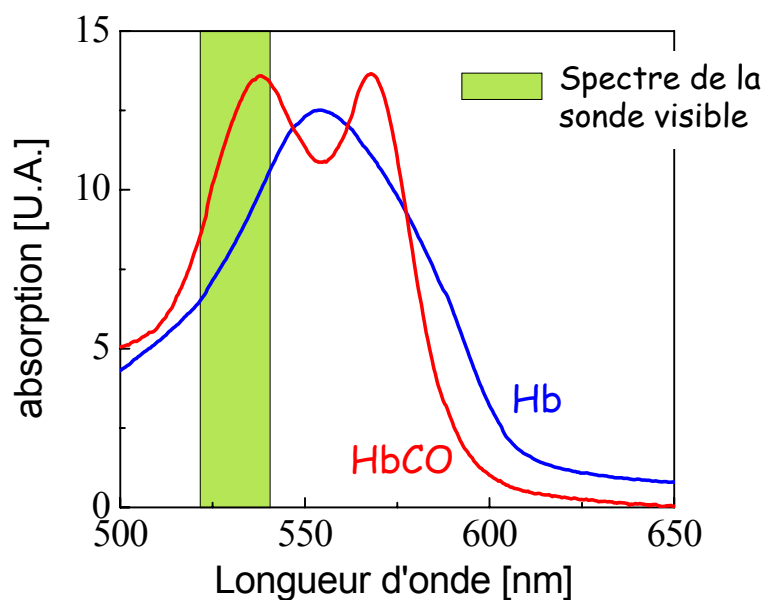


FIG. 3.23 : Spectres visibles de Hb et HbCO dans la bande Q.

3.3.2 Mise en œuvre expérimentale

Dans cette section, nous décrivons la mise en œuvre de l'expérience pompe-sonde infrarouge-visible, dont le schéma expérimental est représenté sur la figure 3.24.

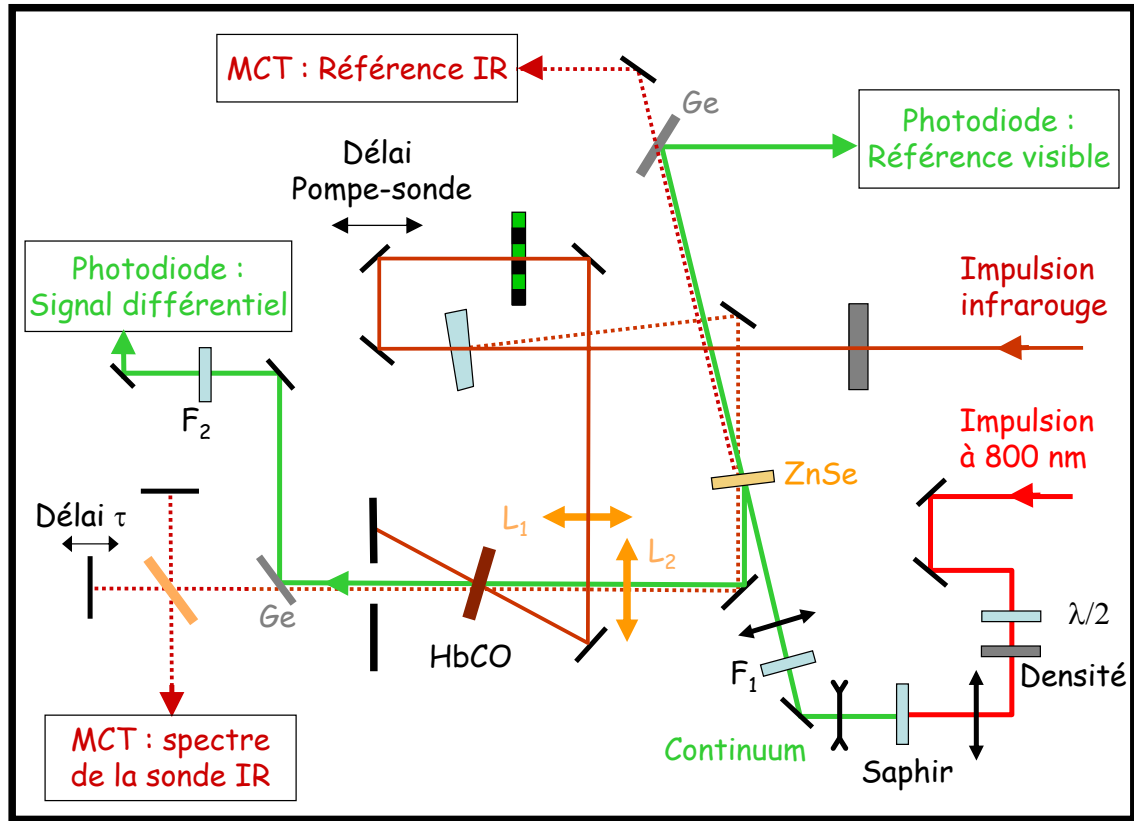


FIG. 3.24 : Schéma de l'expérience pompe-sonde infrarouge-visible. Nous avons représenté en pointillés le trajet de la sonde infrarouge, qui peut être utilisée simultanément à la sonde visible. La sonde visible est un continuum de lumière blanche, dont on sélectionne une faible bande spectrale autour de 532 nm au moyen du filtre interférentiel F_1 ($\Delta\lambda = 10$ nm). La sonde visible suit ensuite le même trajet que la sonde infrarouge. Nous mesurons sa transmission différentielle au moyen d'une photodiode, après transmission par le filtre passe-bande F_2 , transparent de 300 à 700 nm (filtre BG 40 de Schott). Ce schéma expérimental est décrit plus en détail dans le corps du texte.

Réalisation d'une sonde visible : La sonde visible est un continuum de lumière blanche engendré de manière identique à celui de l'OPA (voir section 2.1.2.1 page 91) : nous focalisons environ 2 μ J d'un faisceau à 800 nm dans une lame de saphir d'épaisseur 1 mm. Nous plaçons une densité variable sur trajet du faisceau à 800 nm, de façon à régler facilement l'énergie du faisceau de pompe du continuum.

Dans HbCO comme dans MbCO, la molécule de CO est quasiment perpendiculaire au plan

de l'hème (voir la structure de la poche de l'hème représentée sur la figure 3 page 4). De plus, le dipôle d'absorption visible est parallèle au plan de l'hème tandis que le dipôle d'absorption infrarouge est parallèle au CO. Nous en déduisons donc que les faisceaux infrarouge et visible doivent être polarisés perpendiculairement pour que le signal différentiel visible mesuré soit maximal. Dans la configuration actuelle (accord de phase de type II dans l'OPA et de type I pour la différence de fréquences), l'onde infrarouge est polarisée parallèlement à l'onde de pompe de l'OPA, c'est-à-dire parallèlement au faisceau issu du laser Hurricane. Nous plaçons donc une lame $\lambda/2$ de façon à tourner la polarisation de l'onde visible avant la génération du continuum.

Ajout de la sonde visible dans l'expérience pompe-sonde «tout-infrarouge» : Compte tenu de l'encombrement du montage expérimental au voisinage de l'échantillon de HbCO, nous avons choisi de superposer les sondes visible et infrarouge de manière à utiliser les mêmes optiques pour les deux faisceaux. Ceux-ci sont combinés sur la lame de ZnSe qui sert à prélever la référence infrarouge (voir schéma expérimental figure 3.24) : après réflexion sur cette lame, la sonde visible se propage colinéairement à la sonde infrarouge. Les deux faisceaux sont donc focalisés sur l'échantillon par la même lentille (L_2) en CaF_2 . Cependant, en raison de l'achromatisme de la lentille (et donc de la dispersion d'indice du CaF_2 entre les longueurs d'onde de 532 nm et 5 μm), le faisceau visible incident sur la lentille doit être divergent si l'on veut que les faisceaux visible et infrarouge soient focalisés au même endroit. Plus précisément, nous avons calculé que le point focal objet du faisceau visible devait être situé environ 40 cm en avant de la lentille pour que les faisceaux visible et infrarouge soient focalisés en un même point.

Après transmission par l'échantillon, nous séparons les sondes visible et infrarouge à l'aide d'une lame de germanium disposée à une incidence proche de 45° (voir figure 3.24). Le faisceau visible est absorbé dans la lame, si bien que seul le faisceau infrarouge est transmis : nous mesurons alors son spectre à l'aide du spectromètre par transformée de Fourier. Par contre, les deux faisceaux sont réfléchis par la face avant de la lame de germanium : l'utilisation d'une lentille en BK7 ainsi que d'un filtre passe-bande dans le visible permet d'absorber le faisceau infrarouge avant la détection de l'onde visible. Ce dispositif permet donc de mesurer la transmission différentielle des ondes visible et infrarouge simultanément. De plus, il produit automatiquement une référence visible, qui est simplement le faisceau transmis par la lame en ZnSe servant à prélever la référence infrarouge. Cette référence visible permet de réduire l'effet des fluctuations d'intensité du continuum, et de diminuer le bruit dont est entaché le signal différentiel visible.

Superposition spatiale et temporelle de la pompe infrarouge et de la sonde visible :

Avant de mesurer la transmission différentielle de la sonde visible, nous enregistrons toujours le spectre différentiel de la sonde infrarouge : nous vérifions ainsi que le spectre de l'impulsion de pompe est correctement positionné, que la pompe et la sonde infrarouges sont superposées spatialement et temporellement dans l'échantillon, que celui-ci est de bonne qualité et qu'il est positionné au point focal des deux faisceaux. Nous réalisons ensuite la superposition spatiale et

temporelle des sondes visible et infrarouge, ce qui assure (de manière indirecte) que la pompe infrarouge et la sonde visible sont bien superposées.

Superposition spatiale : La superposition spatiale des sondes visible et infrarouge se fait au moyen d'un diaphragme de diamètre inférieur à 100 μm . Nous mesurons aussi la taille des deux faisceaux à l'aide d'une lame de rasoir : nous obtenons des diamètres identiques, égaux à 40 μm .

Remarque : Si la taille des faisceaux visible et infrarouge était limitée par la diffraction, le faisceau visible devrait être 10 fois plus petit que le faisceau infrarouge, puisque sa longueur d'onde est quasiment 10 fois plus faible. Cependant, en faisant varier la position du point focal objet du faisceau visible, nous n'avons pas réussi à obtenir un faisceau de diamètre inférieur à 40 μm sur l'échantillon. Ceci est dû à l'aberration sphérique de la lentille de CaF_2 . En effet, le faisceau visible présente un diamètre assez important sur la lentille (environ 5 à 10 mm). Si le rayon dy' du faisceau au point focal est limité par l'aberration sphérique de la lentille, celui-ci s'écrit $dy' = -a\alpha'^3$, où a est le paramètre d'aberration sphérique de la lentille et α' l'angle d'ouverture du faisceau. Pour une lentille simple plan-convexe, le paramètre a s'écrit :

$$a = -\frac{f}{2} \left[1 - \frac{1}{n^2} + \frac{1}{(n-1)^2 n^2} \right] \quad (3.17)$$

où f est la focale de la lentille et n son indice de Fresnel à la longueur d'onde considérée. En première approximation, la taille de la tache d'aberration sphérique est donc indépendante de la longueur d'onde. Pour un faisceau de diamètre 7 mm sur la lentille, nous calculons un rayon $dy' = 20\mu\text{m}$ au point focal. Nous pouvons comparer cette valeur à la taille de la tache d'Airy, dont la largeur à mi-hauteur est $d \approx -\lambda f/D$, où D est le diamètre du faisceau sur la lentille⁷. En supposant que les deux faisceaux ont une taille de 7 mm sur la lentille, nous calculons pour le faisceau infrarouge $d_{\text{IR}} \approx 35\mu\text{m}$, et pour le faisceau visible $d_{\text{vis}} \approx 4\mu\text{m}$. Nous en déduisons que la taille du faisceau infrarouge dans l'échantillon est limitée à la fois par la diffraction et par l'aberration sphérique, tandis que la taille du faisceau visible est limitée essentiellement par les aberrations. Pour diminuer cette taille, il faudrait diminuer la taille du faisceau visible sur la lentille.

Superposition temporelle : Nous réalisons tout d'abord la superposition temporelle de la sonde infrarouge et de l'onde de pompe du continuum (à 800 nm). Pour cela, nous réutilisons le cristal de GaAs employé pour la superposition spatiale et temporelle des faisceaux infrarouges. Nous mesurons l'intensité de l'onde infrarouge transmise par le cristal en présence de l'onde visible, en fonction du délai entre les deux impulsions. L'onde à 800 nm est absorbée dans le cristal et crée des porteurs libres sur la bande de conduction. Lorsque l'impulsion infrarouge arrive après l'onde visible, celle-ci est absorbée par les porteurs libres et sa transmission diminue. Comme les porteurs libres restent pendant plusieurs centaines de picosecondes sur la bande de conduction, le signal de transmission de l'onde infrarouge en fonction du délai visible-infrarouge a la forme d'un échelon dont le temps de montée est limité par la durée des deux impulsions.

7. Habituellement, on calcule plutôt le rayon à $1/e^2$. Pour un faisceau gaussien, celui-ci est à peu de chose près égal à sa largeur à mi-hauteur.

Toutefois, ce signal ne donne donc pas directement la superposition temporelle entre la partie à 500 nm du continuum et l'onde infrarouge. Il permet simplement une connaissance grossière (à quelques centaines de femtosecondes près) de ce délai nul. La connaissance précise du délai nul se fait directement par la mesure de la transmission différentielle de la sonde visible dans l'échantillon d'hémoglobine.

Mesure du spectre de la sonde? Il serait très intéressant de mesurer la transmission différentielle de l'échantillon à toutes les longueurs d'ondes comprises entre 500 et 650 nm. En effet, la figure 3.23 montre que la dissociation du CO présente une signature spectrale assez caractéristique dans ce domaine de longueurs d'onde. Cependant, l'acquisition d'un spectre différentiel complet nécessite un spectromètre visible fonctionnant à la cadence de 1 kHz, qui n'est pas encore disponible. Pour les expériences présentées ici, nous avons sélectionné un domaine spectral étroit autour de 530 nm au moyen d'un filtre interférentiel (ce domaine spectral est représenté par un rectangle vert sur la figure 3.23). La figure 3.23 montre que l'absorption de HbCO est supérieure à celle de Hb autour de 530 nm. Si des molécules de CO sont dissociées, nous nous attendons donc à observer une augmentation de la transmission différentielle de la sonde visible.

3.3.3 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux apparaissent sur la figure 3.25, pour les trois impulsions de pompe de dérive de fréquence $+6000 \text{ fs}^2$, -6000 fs^2 et -32000 fs^2 décrites dans la section 3.2.2 page 155.

Nous pouvons isoler trois fenêtres temporelles présentant des signaux très différents. La première d'entre elle concerne les délais pompe-sonde supérieurs à 40 ps. Dans cette plage temporelle, nous observons un signal positif, constant et indépendant de la dérive de fréquence de l'impulsion. Des expériences complémentaires montrent que ce signal ne dépend pas non plus de la fréquence centrale des impulsions de pompe infrarouges : nous mesurons un signal identique pour des impulsions centrées à 1700 cm^{-1} et à 2100 cm^{-1} . En réalité, ce signal ne dépend que de l'énergie des impulsions (et présente une variation linéaire en fonction de cette énergie). Par conséquent, nous en déduisons qu'il n'est pas lié à l'ascension vibrationnelle. Cependant, son origine reste inexpliquée.

La seconde plage temporelle correspond à un délai pompe-sonde compris entre 5 et 40 ps. Elle montre un signal dépendant de la dérive de fréquence de l'impulsion : pour une dérive de fréquence positive, nous mesurons un signal identique à celui observé à des délais plus longs ; pour une dérive de fréquence négative, par contre, nous mesurons une augmentation de la transmission différentielle de la sonde, qui est d'autant plus importante que la dérive de fréquence est élevée (en valeur absolue). Ce signal peut donc correspondre à une dissociation des molécules de CO suivie d'une recombinaison géminée. Cependant, son amplitude est très faible et ne permet pas d'expliquer la totalité de l'intégrale des spectres différentiels infrarouges. Plus

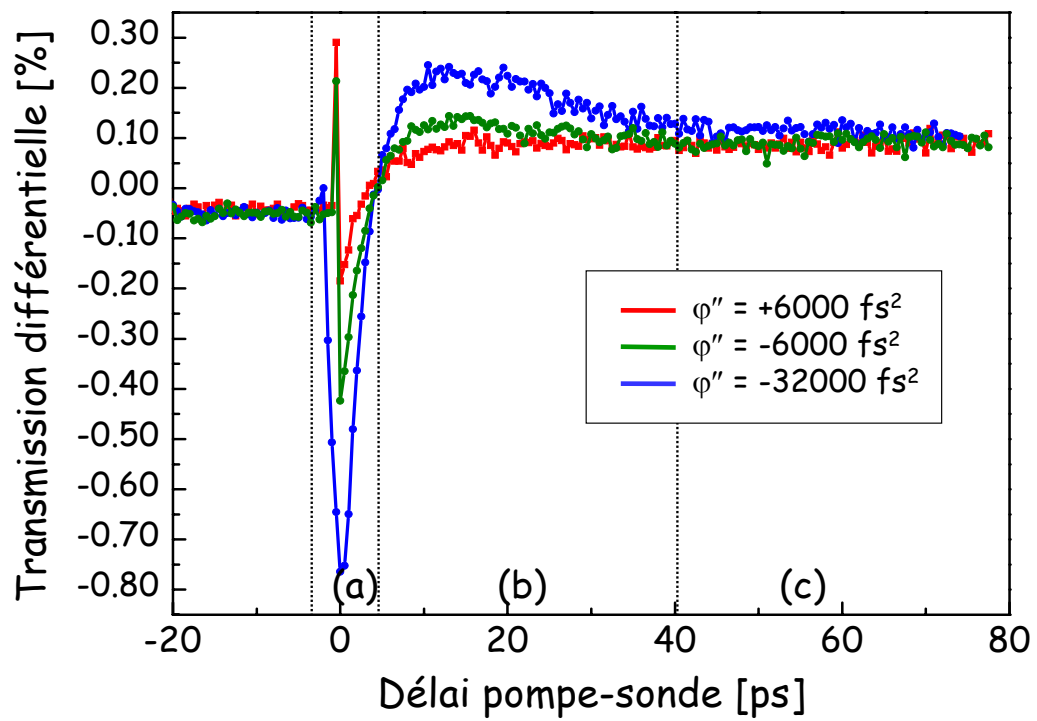


FIG. 3.25 : Transmission différentielle de la sonde visible (à 530 nm) en fonction du délai pompe-sonde, pour trois valeurs de la dérive de fréquence de l'impulsion de pompe ($+6000 \text{ fs}^2$, -6000 fs^2 et -32000 fs^2). Les autres paramètres de cette impulsion sont identiques à ceux utilisés pour la figure 3.12 page 157.

précisément, compte tenu de la transmission du filtre interférentiel utilisé et du spectre visible de notre échantillon, nous calculons que ce signal différentiel peut s'interpréter par la dissociation de 2 % (au maximum) des molécules de CO présentes dans le volume de l'échantillon excité par la pompe.

Enfin, la troisième fenêtre temporelle correspond à des délais pompe sonde compris entre -1 et 5 ps. Elle montre une absorption induite de l'échantillon relativement importante et qui varie avec la dérive de fréquence de l'impulsion. Pour identifier l'origine de ce signal négatif, il faudrait calculer les perturbations induites par la vibration du ligand sur les niveaux électroniques de l'hème. De plus, il serait intéressant de connaître l'évolution de ce signal différentiel en fonction de la longueur d'onde visible pour déterminer, par exemple, s'il est toujours du signe opposé au signal attendu pour la dissociation.

Remarque : Pour les délais pompe-sonde négatifs, nous mesurons un signal négatif indépendant de la dérive de fréquence de l'impulsion. Celui-ci est plus faible que le signal positif mesuré aux longs délais (supérieurs à 50 ps) mais il reste significatif. L'expérience montre qu'il disparaît si l'on fait tourner l'échantillon suffisamment rapidement pour que le volume excité par le faisceau pompe soit renouvelé entre chaque tir laser. Nous en déduisons donc que ce signal négatif est dû à l'impulsion de pompe précédente (qui vient 1 ms avant). Il représente en quelque sorte un signal pompe sonde avec un délai égal à une milliseconde.

En conclusion, il est possible qu'une faible partie des molécules de CO (2 % environ) aient été dissociées par l'impulsion de pompe, et se recombinent rapidement en une dizaine de picosecondes. Pour confirmer cette interprétation, il faudrait mesurer la transmission différentielle de l'échantillon sur la totalité du spectre visible, pour la comparer à la signature très caractéristique de la dissociation. Il est possible aussi que certaines molécules soient suffisamment excitées pour sortir de la poche de l'hème, mais cela concernerait alors une population très faible (inférieure à 0.5 %) que l'on ne peut pas détecter ici. Quoiqu'il en soit, cette expérience montre que la majeure partie de l'intégrale non-nulle des spectres différentiels ne peut pas s'expliquer par la dissociation des molécules de CO.

3.4 Retour à l'expérience tout-infrarouge

Dans cette section, nous interprétons les résultats de l'expérience pompe-sonde «tout-infrarouge» sachant que l'intégrale non-nulle des spectres différentiels n'est pas due à la dissociation des molécules de CO. Dans une première partie nous examinerons l'hypothèse d'une anharmonicité électrique de la vibration, et nous essayerons de déterminer les dipôles des différentes transitions. Ensuite, nous utiliserons les résultats obtenus en fonction du délai pompe-sonde pour déterminer les temps de vie des niveaux excités. Enfin, nous réaliserons des simulations des expériences présentées dans la section 3.2. Pour cela, nous ferons un calcul tenant compte

des différentes inhomogénéités de l'excitation (dues en particulier à la distribution angulaire des molécules de CO et aux dimensions identiques des faisceaux de pompe et de sonde).

3.4.1 Interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans la section 3.2

3.4.1.1 Anharmonicité électrique de la vibration

Dans cette section, nous nous plaçons dans l'hypothèse où l'intégrale non-nulle des spectres différentiels est due à une anharmonicité électrique importante de la vibration : cela signifie que le dipôle du CO ne varie pas linéairement avec la distance entre les atomes de carbone et d'oxygène, et par conséquent que les dipôles de transition $d_{n+1,n}$ ne sont pas proportionnels à $\sqrt{n+1}$. Nous pouvons alors utiliser les résultats expérimentaux présentés dans la section 3.2 pour essayer de déterminer ces dipôles de transition.

Procédure utilisée pour la mesure des dipôles de transition : Chaque spectre différentiel mesuré impose une relation entre les dipôles d'absorption des différentes transitions. Cette relation découle de la conservation de la population dans l'échelle vibrationnelle, et remplace en quelque sorte la condition de l'intégrale nulle obtenue dans le cas d'un oscillateur faiblement anharmonique. Explicitons plus précisément cette condition.

Nous avons déjà établi la relation :

$$\sum_{n \geq 0} (\sqrt{n+1})^2 \Delta(\rho_{n,n} - \rho_{n+1,n+1}) = 0 \quad (3.18)$$

Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$\sum_{n \geq 0} (d_{n+1,n})^2 \Delta(\rho_{n,n} - \rho_{n+1,n+1}) \left(\frac{\sqrt{n+1}}{d_{n+1,n}} \right)^2 = 0 \quad (3.19)$$

$$i.e. \quad \sum_{n \geq 0} \Delta \ln T(\sigma_{n+1,n}) \left(\frac{\sqrt{n+1}}{d_{n+1,n}} \right)^2 = 0 \quad (3.20)$$

Le premier terme ($\Delta \ln T(\sigma_{n+1,n})$) représente la valeur de la transmission différentielle de la sonde aux fréquences des transitions, tandis que le second terme $(\sqrt{n+1}/d_{n+1,n})^2$ est une mesure du rapport entre les dipôles d'un oscillateur harmonique et ceux de la vibration étudiée. Chaque spectre différentiel permet d'obtenir une relation du type de l'équation 3.20, où les inconnues sont les termes $(\sqrt{n+1}/d_{n+1,n})^2$.

Nous cherchons à mesurer les dipôles des 8 premières transitions de l'échelle. Pour cela, nous pouvons utiliser 8 spectres différentiels enregistrés dans des conditions expérimentales différentes : nous obtenons ainsi un système de 8 équations (du type de l'équation 3.20) à 8 inconnues. Nous pouvons aussi utiliser un très grand nombre (N) de spectres différentiels : nous obtenons alors un système linéaire de N équations à 8 inconnues. Ce système étant surdéterminé,

nous pouvons rechercher quels sont les dipôles qui satisfont le mieux à ce système : cela revient donc à réaliser ainsi un ajustement des données expérimentales par un ensemble de 8 dipôles de transition.

Résultat : Le résultat obtenu est assez décevant : nous ne trouvons aucun ensemble de dipôles qui puisse satisfaire à tous les spectres différentiels mesurés, y compris lorsque nous nous limitons à des spectres pour lesquels seuls les trois premiers niveaux sont peuplés. Nous concluons donc que le bruit présent dans les spectres mesurés est trop important pour pouvoir obtenir les dipôles avec une bonne précision. Comme nous l'avons déjà mentionné plusieurs fois, ce bruit est notamment très important pour les niveaux vibrationnels élevés (c'est ce que montrent par exemple les figures 3.12 et 3.17). L'étude réalisée indique néanmoins que les dipôles sont assez proches de ceux de l'oscillateur harmonique pour les transitions les plus basses de l'échelle, et qu'ils sont plus faibles que ceux de l'oscillateur harmonique pour les transitions élevées. Cette tendance apparaît aussi au travers des spectres différentiels des figures 3.12 et 3.17. En effet, nous pouvons interpréter ces spectres différentiels en utilisant leur intégrale comme un indicateur de l'anharmonicité de la vibration. Nous avons représenté sur la figure 3.26 la valeur de l'intégrale de chacun des 4 spectres différentiels mesurés (en pourcentage de l'intégrale du pic positif obtenu à la fréquence σ_{10}), ainsi que le nombre de niveaux peuplés dans chaque cas. Les résultats montrent très clairement que plus le nombre de niveaux peuplés est important, plus l'intégrale est élevée. Pour la première courbe, pour laquelle seuls les niveaux $\nu \leq 3$ sont peuplés, l'intégrale est seulement égale à 8 % : cela montre que les dipôles des trois premières transitions sont peu différents de ceux de l'oscillateur harmonique. Par contre, le fait que cette intégrale augmente quand le nombre de niveaux peuplés augmente montre que les dipôles de transition pour les niveaux élevés s'écartent très largement de la loi en $\sqrt{n+1}$. Cette tendance se retrouve aussi sur les résultats obtenus en fonction du délai pompe-sonde. En effet, la figure 3.21 page 171 montre que l'intégrale décroît beaucoup plus vite que l'amplitude du pic positif obtenu à la fréquence σ_{10} : là encore, plus le nombre de niveaux peuplés est important et plus l'intégrale est élevée.

Pour obtenir une mesure précise des dipôles, il faudrait faire l'acquisition des spectres différentiels avec un rapport signal sur bruit plus élevé. Pour cela, il faudrait soit utiliser une sonde plus large spectralement que la pompe (ou dont le spectre est décalé vers les basses fréquences), soit utiliser un spectromètre permettant des mesures avec un meilleur rapport signal sur bruit.

3.4.1.2 Temps de vie des premiers niveaux excités

Principe de la mesure : Pour mesurer les temps de vie des niveaux excités, nous utilisons les courbes d'évolution de la transmission différentielle du système en fonction du délai pompe-sonde (figures 3.19, 3.20 et 3.21 page 171). Plus précisément, pour mesurer le temps de vie du niveau n nous utilisons la courbe de transmission différentielle à la fréquence $\sigma_{n+1,n}$ sur une

Figure	Conditions expérimentales	Niveaux peuplés	Intégrale
3.12	$\tau = 16 \text{ ps}$ $\varphi = +6000 \text{ fs}^2$	$v \leq 3$	8%
3.12	$\tau = 16 \text{ ps}$ $\varphi = -6000 \text{ fs}^2$	$v \leq 4-6$	25%
3.12	$\tau = 16 \text{ ps}$ $\varphi = -32000 \text{ fs}^2$	$v \leq 6$	55%
3.17	$\tau = 7 \text{ ps}$ $\varphi = -32000 \text{ fs}^2$	$v \leq 7$	90%

FIG. 3.26 : *Intégrales des spectres différentiels présentés sur les figures 3.12 et 3.17. τ représente le délai pompe-sonde et φ la dérive de fréquence des faisceaux infra-rouges. La troisième colonne donne les niveaux peuplés après l'excitation, tandis que la quatrième colonne représente le rapport entre l'intégrale du spectre différentiel et l'intégrale du pic positif obtenu à la fréquence σ_{10} .*

plage temporelle pour laquelle tous les niveaux supérieurs à n sont vides⁸. En effet, dans ces conditions la transmission différentielle considérée est proportionnelle à la population du niveau n , dont on peut facilement mesurer le temps de décroissance. Par exemple, pour la figure 3.19, l'évolution de la transmission différentielle aux fréquences σ_{10} et σ_{21} pour les délais supérieurs à 57 ps permet de connaître le temps de vie du niveau 1, puisque seuls les niveaux 0 et 1 sont peuplés pendant cette plage temporelle.

Pour mesurer le temps de vie du niveau 1, nous utilisons les transmissions différentielles aux fréquences σ_{10} et σ_{21} des figures 3.19 et 3.20. Le temps de vie du niveau 2 (resp. 3) est déterminé grâce aux transmissions différentielles à la fréquence σ_{32} (resp. σ_{43}) des mêmes figures. Nous ne pouvons pas déterminer les temps de vie des niveaux plus élevés en raison du bruit présent sur les courbes de transmission différentielle aux fréquences plus basses.

Résultats : Nous avons reporté sur la figure 3.27 les transmissions différentielles de la figure 3.19 aux fréquences σ_{10} , σ_{21} et σ_{32} . Les figures 3.20 et 3.21 correspondent à des impulsions de pompe identiques : nous avons regroupé leurs courbes (aux fréquences σ_{10} , σ_{21} , σ_{32} et σ_{43}) sur la figure 3.28. En réalisant des ajustements par des fonctions exponentielles décroissantes de toutes les courbes des figures 3.27 et 3.28 sur les plages temporelles pertinentes, nous obtenons

8. Pour le niveau 1, nous pouvons utiliser à la fois la transmission différentielle à la fréquence σ_{10} et σ_{21} .

les temps de relaxation :

$$T_{10} = 25 \pm 3 \text{ ps} \quad , \quad T_{21} = 15 \pm 3 \text{ ps} \quad \text{et} \quad T_{32} = 12 \pm 4 \text{ ps} \quad (3.21)$$

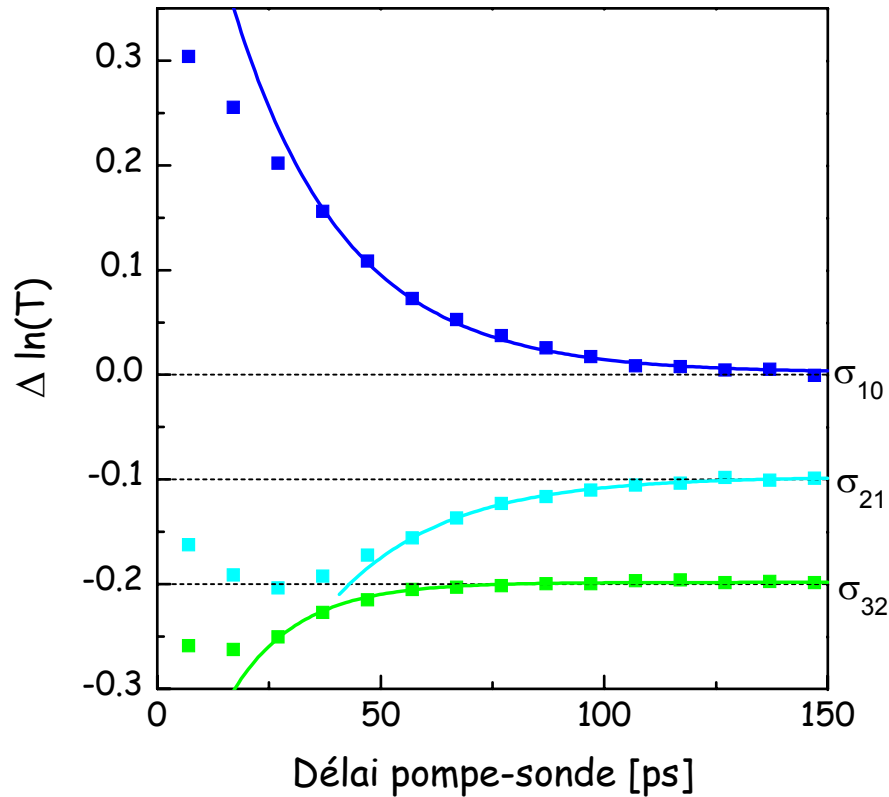


FIG. 3.27 : Mesure des temps de vie des deux premiers niveaux excités. Nous avons reporté sur cette figure les transmissions différentielles représentées sur la figure 3.19 page 169 pour les fréquences σ_{10} , σ_{21} et σ_{32} (carrés). Les lignes continues sont des fonctions exponentielles qui présentent des temps de décroissance de 25 ps pour les fréquences σ_{10} et σ_{21} , et de 15 ps pour la fréquence σ_{32} .

Confrontation avec des résultats de la littérature : Nous mesurons des temps de relaxation d'autant plus courts que les niveaux sont élevés. Les travaux réalisés par le groupe de Heilweil par une technique similaire mettent en évidence une tendance identique dans la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$ [5], où les temps de vie sont de : $T_{10} = 140 \text{ ps}$, $T_{21} = 70 \text{ ps}$ et $T_{32} = 35 \text{ ps}$. De plus, les temps de relaxation mesurés dans notre expérience suivent grossièrement la loi attendue pour un oscillateur harmonique couplé linéairement à un bain thermique [135], pour lequel le temps de vie $T_{n+1,n}$ est inversement proportionnel à $n + 1$.

Notons aussi que le temps de vie du premier niveau est compatible avec les mesures réalisées par le groupe de Hochstrasser en régime perturbatif. En effet, une première mesure réalisée en 1995 donne un temps de vie de 18 ps [1] (voir aussi figure 3.16) tandis qu'une seconde mesure (en 1998) donne un temps de vie de 25 ps [136].

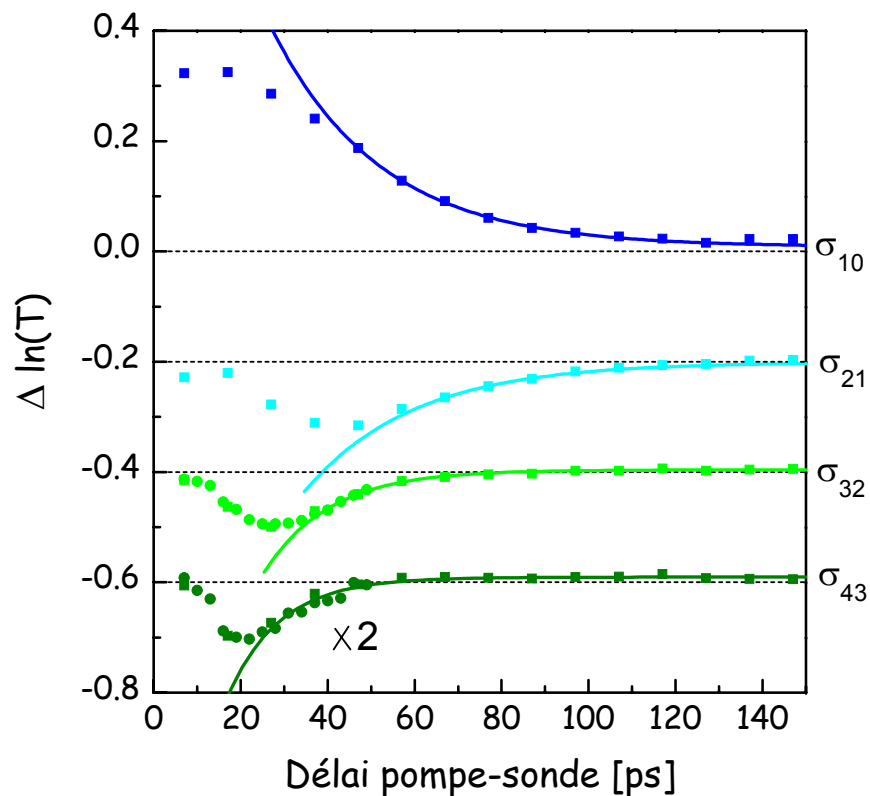


FIG. 3.28 : Mesure des temps de vie des trois premiers niveaux excités. Nous avons reporté sur cette figure les transmissions différentielles représentées sur la figure 3.20 (carrés) et sur la figure 3.21 (cercles) pour les fréquences σ_{10} , σ_{21} , σ_{32} et σ_{43} . Les lignes continues sont des fonctions exponentielles qui présentent des temps de décroissance de 25 ps pour les fréquences σ_{10} et σ_{21} , de 15 ps pour la fréquence σ_{32} , et de 12 ps pour la fréquence σ_{43} .

3.4.2 Simulations des différents résultats expérimentaux

Dans cette section, nous cherchons à simuler les spectres différentiels mesurés expérimentalement. Pour cela, nous employons l'outil introduit dans la section 1.1 page 8, qui permet de calculer numériquement la population dans les états d'une échelle anharmonique après excitation par une impulsion à dérive de fréquence. Cependant, à ce stade le modèle ne prend pas en compte les inhomogénéités de l'excitation (dus notamment au profil spatial de l'impulsion de pompe et à la distribution angulaire des molécules de CO). Dans une première étape, nous allons donc introduire ces facteurs d'inhomogénéité dans le programme, en comparant l'importance de chacun des termes introduit. Ensuite, nous simulerons les spectres différentiels mesurés pour les délais pompe-sonde de 7 et 16 ps (présentés sur les figures 3.12 et 3.17). Enfin, nous calculerons la population dans les différents états de l'échelle en fonction de la dérive de fréquence des impulsions excitatrices, pour déterminer si celles-ci présentent les oscillations mentionnées dans la section 1.4.2.2.

3.4.2.1 Introduction des inhomogénéités dans le programme de simulation

L'excitation de chaque molécule de CO présente dans le volume de l'impulsion de pompe dépend de plusieurs paramètres :

- Elle dépend tout d'abord de l'angle entre le dipôle de la molécule et la polarisation de l'impulsion de pompe. En effet, les molécules orientées parallèlement à cette polarisation seront excitées de la manière la plus efficace possible, tandis que les molécules orientées perpendiculairement ne seront pas du tout excitées.
- L'excitation de chaque molécule de CO dépend aussi de sa position dans le profil spatial du faisceau de pompe : les molécules situées au centre du faisceau seront excitées plus efficacement que les molécules situées au bord du faisceau ; cependant, comme la pompe et la sonde ont la même taille (pour les expériences réalisées ici), ces deux types de molécules participeront au signal différentiel mesuré.
- L'excitation dépend aussi de la position de la molécule de CO suivant un axe longitudinal. En effet, la puissance de l'impulsion de pompe diminue au cours de sa propagation dans l'échantillon, notamment à cause de l'absorption des molécules de D₂O.

Résultat : Soit $s(I_p, \sigma)$ le signal différentiel mesuré par la sonde dans le cas où toutes les molécules de CO seraient orientées parallèlement à la polarisation de la pompe (et de la sonde), et où le volume sondé serait excité de manière homogène par une impulsion de pompe d'intensité I_p . Le calcul du signal différentiel résultant du moyennage sur toutes les orientations des molécules de CO, sur le profil spatial de l'impulsion de pompe ainsi que sur l'épaisseur de l'échantillon est réalisé dans l'annexe D. Ce calcul suppose que la pompe et la sonde ont un profil spatial gaussien et des tailles identiques, et que le coefficient d'absorption de l'échantillon (hors molécules de CO) est indépendant de la fréquence. Nous notons α_0 ce coefficient d'absorption et L l'épaisseur de l'échantillon.

En tenant compte des trois sources d'inhomogénéités précédemment citées, nous montrons que le signal différentiel moyenné $s_i(I_p, \sigma)$ mesuré à la fréquence σ et pour une intensité de pompe I_p s'écrit :

$$s_i(I_p, \sigma) = \int_0^1 d\eta s(\eta I_p, \sigma) g(\eta) \quad (3.22)$$

avec

$$\text{si } \eta \leq e^{-\alpha_0 L} \quad g(\eta) = \frac{3}{\alpha_0 L} \left[e^{\alpha_0 L} - 1 - \frac{2}{3} \sqrt{\eta} (e^{3\alpha_0 L/2} - 1) \right] \quad (3.23)$$

$$\text{si } \eta \geq e^{-\alpha_0 L} \quad g(\eta) = \frac{3}{\alpha_0 L} \left[\frac{1}{3\eta} - 1 + \frac{2}{3} \sqrt{\eta} \right] \quad (3.24)$$

La relation 3.22 signifie que toutes les intensités effectives de pompe $I = \eta I_p$, avec $0 \leq \eta \leq 1$ participent au signal différentiel moyen mesuré par la sonde. Chaque signal différentiel calculé dans le cas d'une intensité de pompe homogène égale à $I = \eta I_p$ est pondéré par une fonction $g(\eta)$, traduisant la distribution d'intensité effective due au moyennage. L'allure de cette fonction g permet de déterminer quelle est la contribution de chaque intensité au signal réellement mesuré par la sonde.

Effet de chaque source de moyennage : Pour comparer l'effet de chaque source de moyennage, nous calculons la distribution d'intensité $g(\eta)$ associée à chaque type d'inhomogénéité. Tout d'abord, nous calculons la fonction $g_{\theta, r}$ obtenue en négligeant l'absorption longitudinale de la pompe (*i.e.* en supposant que $\alpha_0 \approx 0$). Dans ce cas, nous obtenons simplement :

$$g_{\theta, r}(\eta) = 3(1 - \sqrt{\eta}) \quad (3.25)$$

Nous calculons ensuite la distribution d'intensité g_θ associée uniquement au moyennage angulaire sur toutes les orientations possibles des molécules de CO :

$$g_\theta(\eta) = \frac{3}{2} \sqrt{\eta} \quad (3.26)$$

Enfin, nous calculons la distribution d'intensité g_r associée uniquement à l'inhomogénéité spatiale du faisceau pompe :

$$g_r(\eta) = 1 \quad (3.27)$$

Les fonctions g , $g_{\theta, r}$, g_θ et g_r sont représentées sur la figure 3.30.

Cette figure montre que si l'on tient compte à la fois du moyennage sur l'orientation des molécules et sur le profil spatial de l'impulsion de pompe, les faibles intensités contribuent plus au signal différentiel que les fortes intensités. L'effet du moyennage est donc beaucoup plus sévère que si l'on tient compte uniquement de l'une ou l'autre de ces inhomogénéités. Nous discuterons dans la section 3.4.2.3 plus précisément de l'effet de chacune de ces inhomogénéités, pour prévoir quels seraient les signaux mesurés dans un cristal de protéines ainsi que dans une situation où une sonde serait beaucoup plus petite que la pompe.

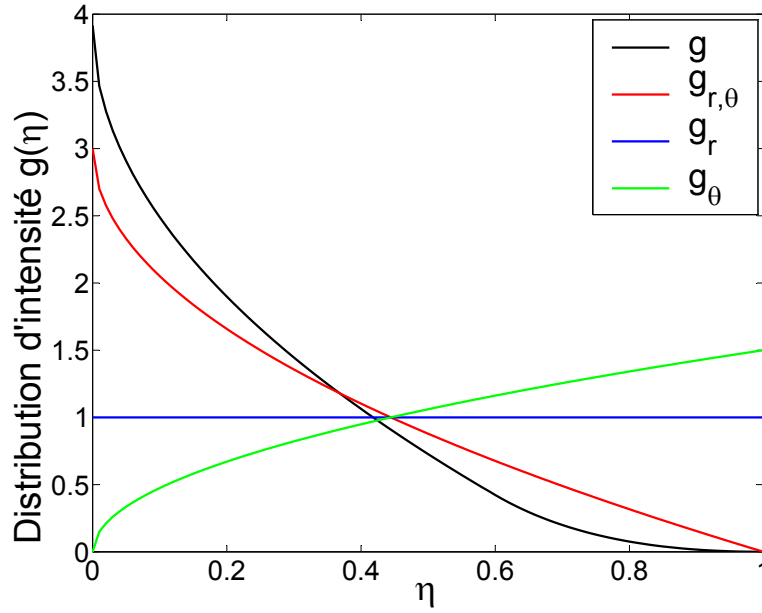


FIG. 3.29 : Allure des distributions d'intensités g , $g_{\theta,r}$, g_θ et g_r . Pour le calcul de la fonction g , nous avons choisi un facteur de transmission $e^{-\alpha_0 L} = 0.6$, ce qui correspond approximativement aux conditions expérimentales.

Effet de l'absorption longitudinale de la pompe Sur la figure 3.30, nous avons représenté les distributions d'intensités $g(\eta)$ et $g_{\theta,r}(\eta/0.8)/0.8$ dans le cas où la facteur de transmission de l'échantillon $e^{-\alpha_0 L} = 0.6$. La figure montre que ces deux fonctions sont très proches l'une de l'autre. Par conséquent, le signal différentiel moyenné peut s'écrire :

$$s_i(I_p, \sigma) = \int_0^1 d\eta s(\eta I_p, \sigma) g(\eta) \quad (3.28)$$

$$\approx \int_0^1 \frac{d\eta}{0.8} s(\eta I_p, \sigma) g_{\theta,r}(\eta/0.8) \quad (3.29)$$

$$\approx \int_0^1 d\zeta s(\zeta * 0.8 I_p, \sigma) g_{\theta,r}(\zeta) \quad (3.30)$$

On peut donc calculer le signal différentiel $s_i(I_p, \sigma)$ en moyennant uniquement sur le profil spatial de pompe et sur les orientations des molécules de CO, et en prenant une intensité de pompe égale à 80 % de l'intensité de pompe incidente sur l'échantillon. Puisque l'échantillon absorbe 60 % du faisceau infrarouge, cela revient à prendre l'intensité de pompe au milieu de l'échantillon.

Dans la suite, nous utiliserons donc la distribution d'intensité $g_{\theta,r}(\eta) = 3(1 - \sqrt{\eta})$, qui présente une expression beaucoup plus simple que la fonction $g(\eta)$. L'intensité de pompe considérée sera l'intensité au milieu de l'échantillon et non au début de l'échantillon.

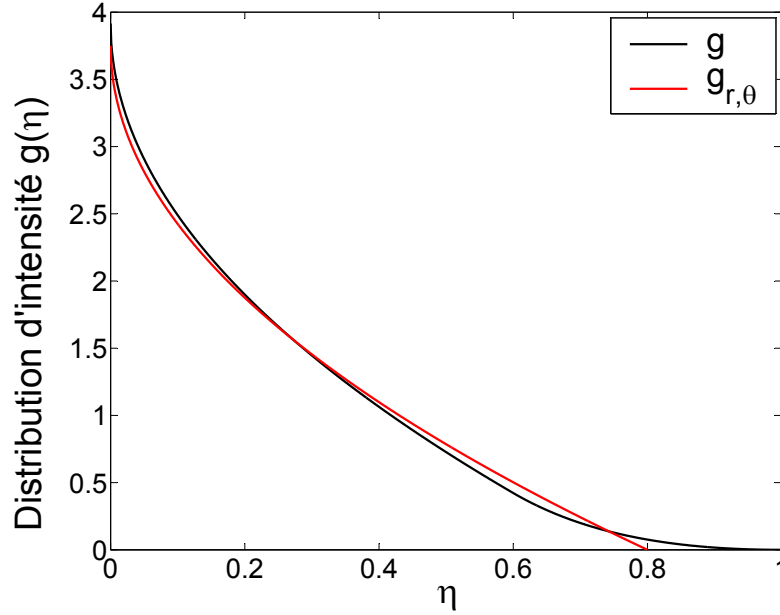


FIG. 3.30 : Distributions d'intensité $g(\eta)$ et $g_{\theta,r}(\eta/0.8)/0.8$. La fonction g est calculée pour un facteur de transmission $e^{-\alpha_0 L} = 0.6$. La fonction $g_{\theta,r}(\eta/0.8)$ a été normalisée (par le facteur $1/0.8$) de manière à obtenir une intégrale identique pour les deux courbes.

3.4.2.2 Simulations des résultats obtenus au délai de 16 ps pour différentes valeurs de la dérive de fréquence

Munis de la distribution d'intensité $g_{\theta,r}(\eta)$, nous pouvons simuler nos résultats expérimentaux en tenant compte des différentes sources d'inhomogénéité de l'excitation. Cependant, plusieurs paramètres de la vibration du CO nécessaires à ces simulations restent inconnus. En particulier, nous ne connaissons ni les dipôles de transition, ni les temps de vie des niveaux $\nu > 3$. En ce qui concerne les dipôles de transition, nous ferons les calculs avec des dipôles constants et avec des dipôles en $\sqrt{n}$: cela permettra de déterminer quel type de dipôles correspond le mieux aux résultats expérimentaux. De plus, nous ferons l'hypothèse que les temps de vie des niveaux excités évoluent en $1/n$, c'est-à-dire qu'ils suivent la loi attendue pour un oscillateur harmonique couplé linéairement à un bain thermique [135]. Nous supposons aussi que les temps de déphasage sont identiques pour toutes les transitions, et que l'anharmonicité des fréquences est constante : ces deux hypothèses sont vérifiées expérimentalement pour les 7 premières transitions. La surface de l'impulsion excitatrice est un paramètre ajustable de la simulation : nous choisirons la valeur de la surface qui permet de retrouver par le calcul la transmission différentielle mesurée expérimentalement à la fréquence σ_{10} .

Dans cette section, nous simulons les spectres différentiels mesurés expérimentalement pour les délais de 7 et 16 ps (voir figures 3.12 et 3.17). Les résultats de ces simulations sont présentés

sur les figures 3.31 et 3.32.

Les simulations correspondant à une dérive de fréquence de -32000 fs^2 (pour les délais de 7 et 16 ps) montrent que les dipôles constants ne permettent pas d'expliquer l'allure des spectres différentiels mesurés. Notamment, aucune population n'est attendue sur les niveaux $\nu > 3$, dans les deux cas, alors que l'expérience démontre la présence d'une population jusque dans le niveau $\nu = 6$. Notons toutefois que des simulations réalisées avec des dipôles constants ainsi que des temps de vie constants pour tous les niveaux permettent d'obtenir des populations non nulles dans les niveaux 4 et 5. Cependant même dans ce cas l'excitation reste moins efficace que ce que démontre l'expérience, et de plus nous avons montré que les temps de vie des trois premiers niveaux ne sont pas identiques... De manière générale, les courbes présentées sur les figures 3.31 et 3.32 montrent donc que les dipôles en $\sqrt{n}$ donnent des résultats plus proches des résultats expérimentaux. En particulier l'allure des spectres différentiels est relativement bien rendue.

Ces figures permettent aussi d'évaluer la surface de l'impulsion excitatrice. Nous obtenons des valeurs assez similaires pour les deux types de dipôles : 0.9π dans le cas des dipôles en $\sqrt{n}$, et de 0.95π dans le cas des dipôles constants.

3.4.2.3 Signal attendu dans un cristal de protéines et dans le cas d'une intensité de pompe spatialement homogène

Nous cherchons ici à déterminer l'effet de chacun des deux moyennages identifiés plus haut indépendamment l'un de l'autre. Pour cela, nous réalisons des calculs similaires à ceux de la figure 3.32, pour différentes distributions d'intensité (voir figure 3.33).

Moyennage sur le profil spatial du faisceau de pompe : La courbe (a) est le résultat du calcul tenant compte des deux types de moyennage. Les courbes (b) et (c) correspondent à un faisceau de pompe homogène : pour la courbe (c), l'intensité du faisceau est la même que pour la courbe (a), tandis que pour la courbe (b) elle est 4 fois plus faible. La courbe (b) correspond donc à une situation où on aurait augmenté le diamètre du faisceau de pompe d'un facteur 2, tandis que la courbe (c) correspond à une situation où on aurait réduit la taille du faisceau sonde. La comparaison des courbes (a) et (b) montre que l'augmentation de la taille du faisceau pompe conduit à une excitation beaucoup moins efficace du système : l'élimination du moyennage sur le profil spatial du faisceau n'est pas suffisante pour compenser la perte d'intensité due à l'augmentation de la taille du faisceau. Par contre, comme on s'y attend, la diminution de la taille du faisceau sonde conduit à des signaux différentiels plus importants. Cependant, compte tenu de l'encombrement des différentes optiques, cette situation est difficilement réalisable dans l'expérience. La comparaison des courbes (a) et (b) justifie donc *a posteriori* le choix de diamètres de faisceaux identiques pour la pompe et la sonde.

Moyennage sur toutes les orientations possibles des molécules de CO : La courbe (d) correspond à une situation où toutes les molécules de CO sont orientées parallèlement à

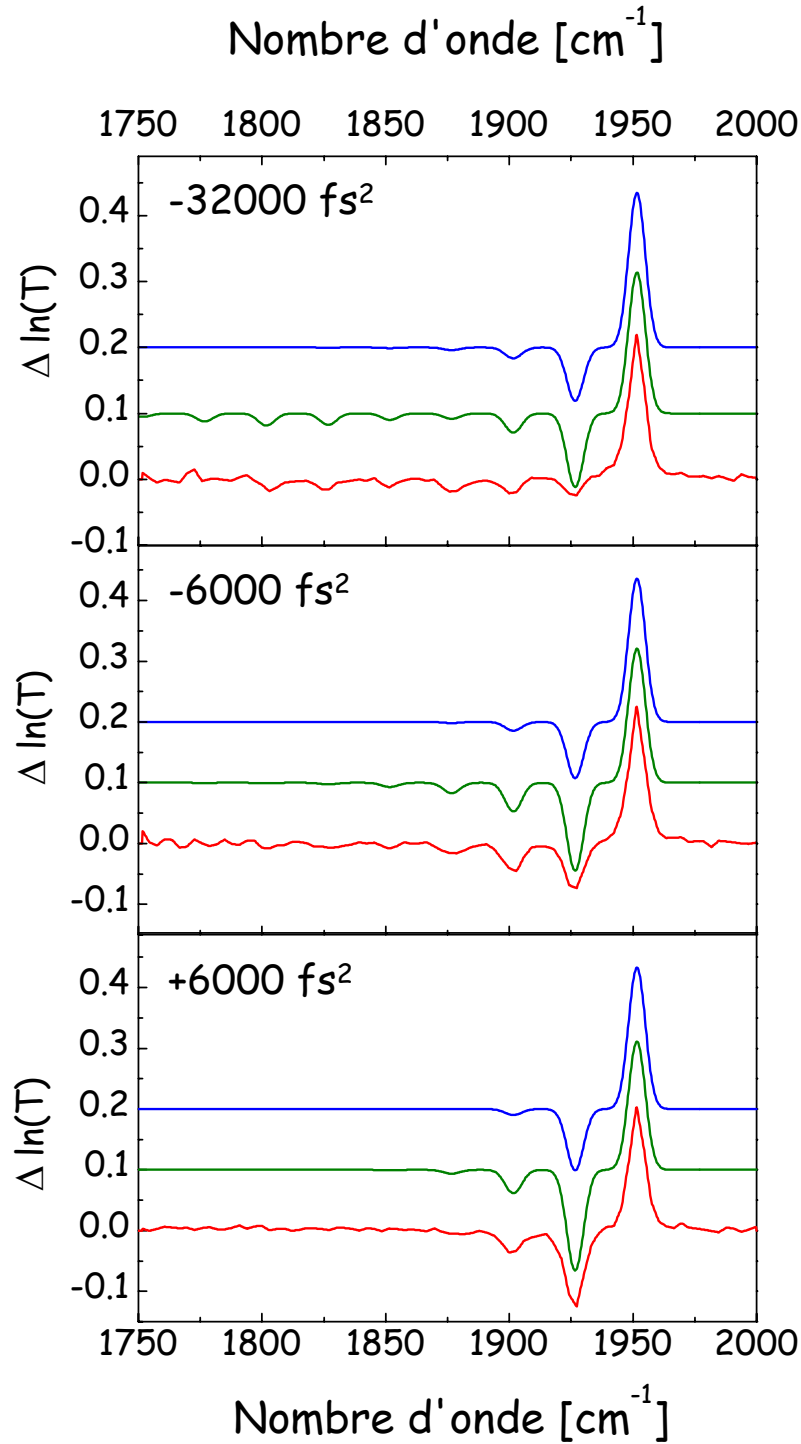


FIG. 3.31 : Spectres différentiels à un délai pompe-sonde de 16 ps pour différentes valeurs de la dérive de fréquence de l'impulsion. Pour chaque valeur de la dérive de fréquence, nous avons représenté trois courbes : le résultat de la simulation qui tient compte de dipôles constants (en haut), le résultat de la simulation qui tient compte de dipôles évoluant en $\sqrt{n}$ (au milieu) et la mesure expérimentale (en bas). Les simulations sont réalisées dans une échelle à 14 niveaux d'énergie d'anharmonicité $\alpha = -1.28\%$. Le spectre des impulsions infrarouges est centré à 1890 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} . La surface de l'impulsion de pompe est de 0.9π dans le cas des dipôles en $\sqrt{n}$, et de 0.95π dans le cas des dipôles constants.

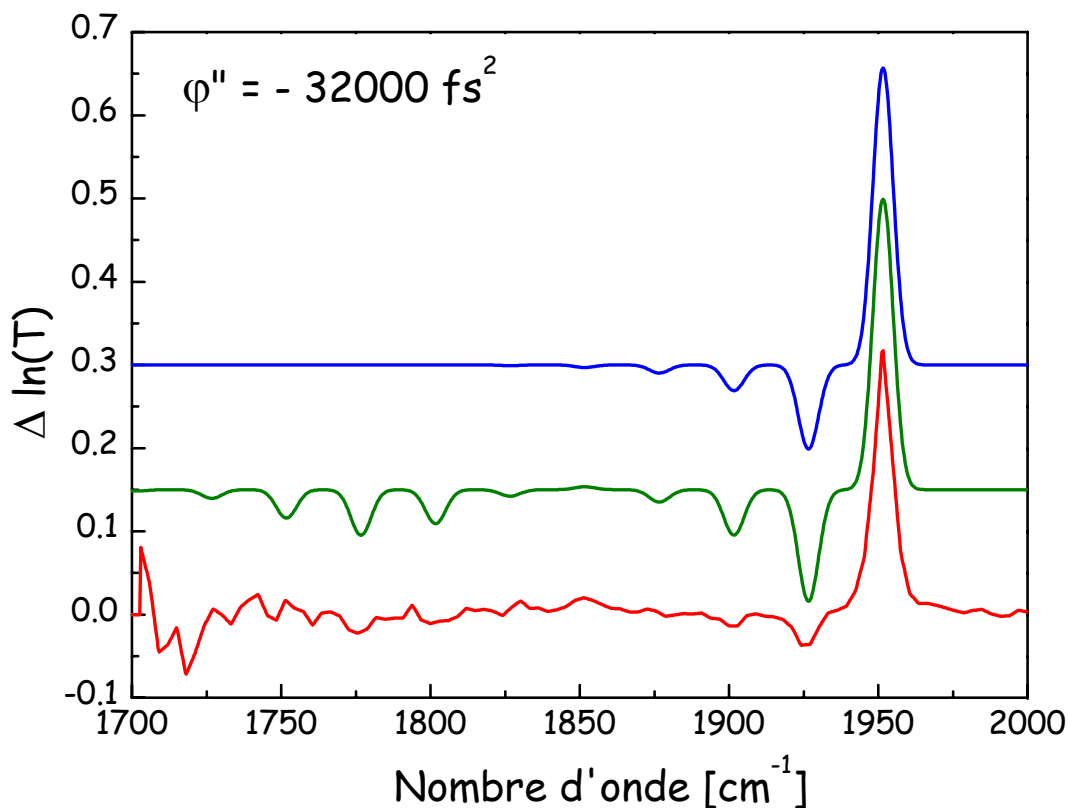


FIG. 3.32 : Spectres différentiels à un délai pompe-sonde de 7 ps et pour une dérive de fréquence de -32000 fs^2 . En haut : le résultat de la simulation qui tient compte de dipôles constants et des temps de relaxation constants. Au milieu : résultat de la simulation qui tient compte de dipôles évoluant en $\sqrt{n}$ et des temps de vie en $1/n$. En bas : résultat expérimental. Les simulations sont réalisées dans une échelle à 14 niveaux d'énergie d'anharmonicité $\alpha = -1.28 \%$. Le spectre des impulsions infrarouges est centré à 1920 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 170 cm^{-1} . La surface de l'impulsion de pompe est de 0.9π dans le cas des dipôles en $\sqrt{n}$, et de 0.95π dans le cas des dipôles constants.

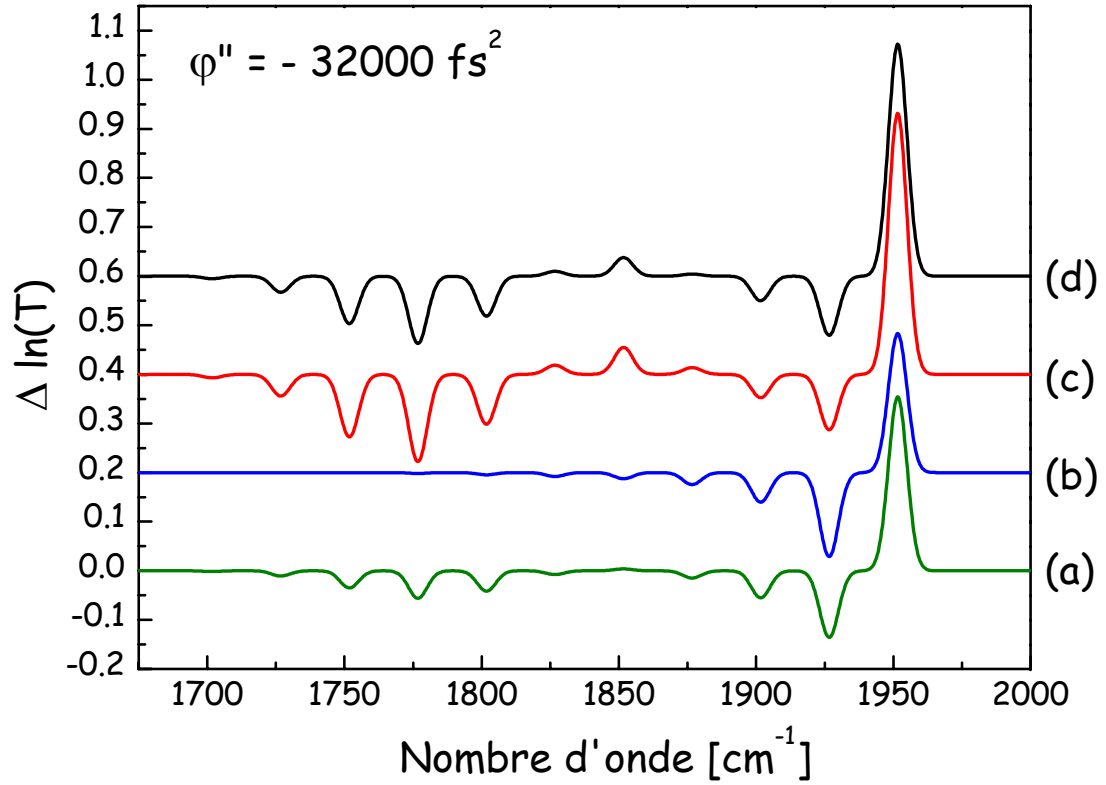


FIG. 3.33 : Simulations des spectres différentiels pour un délai pompe-sonde de 7 ps et une dérive de fréquence de -32000 fs^2 . Le calcul est réalisé dans les mêmes conditions que ceux de la figure 3.32. Les dipôles de transition sont en $\sqrt{n}$, et la surface de l'impulsion excitatrice est de 0.9π (excepté pour la figure (c)). Chaque courbe correspond à une distribution d'intensité différente. (a) : moyennage sur le profil spatial du faisceau pompe et sur les différentes orientations des molécules de CO. (b) : moyennage sur les différentes orientations des molécules de CO, en prenant une intensité de pompe 4 fois plus faible que pour les autres figures (ce qui correspond à un faisceau pompe de même énergie et de diamètre deux fois plus élevé). (c) : moyennage sur les différentes orientations des molécules de CO pour une surface de pompe de 0.9π . (d) : moyennage sur le profil spatial du faisceau pompe.

la polarisation de l'impulsion de pompe. Expérimentalement, nous pourrions obtenir une telle situation en nous plaçant dans un cristal de protéines. La comparaison des courbes (a) et (d) montre que l'excitation serait plus efficace dans un cristal de protéines qu'elle ne l'est en phase liquide. Plus précisément, les courbes (c) et (d) montrent que s'affranchir de l'inhomogénéité spatiale du faisceau de pompe ou de l'orientation des molécules conduit à des gains comparables dans l'efficacité de l'excitation.

3.4.2.4 Oscillations en fonction de la dérive de fréquence?

Dans le chapitre 1, nous avons montré que les populations dans les états excités d'une échelle anharmonique pouvaient présenter des oscillations en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. Ces oscillations sont dues à l'interférence entre plusieurs chemins quantiques (multiphoniques et séquentiel) conduisant le système dans un même état. Dans la section 1.4.2.2, nous avons modélisé l'excitation de la vibration du CO par une impulsion de surface π et dont le spectre présente une largeur à mi-hauteur de 200 cm^{-1} : nous avons montré d'importantes oscillations en fonction de la dérive de fréquence (voir figure 1.37 page 67). Nous avons aussi montré, pour une échelle contenant un grand nombre de niveaux, que la période des oscillations dépendait de l'énergie des impulsions de pompe (l'éventail des différents chemins mis en jeu au cours de l'excitation augmentant rapidement avec l'intensité de pompe). La question qui se pose alors est de savoir si le moyennage dû aux différentes orientations de la molécules de CO et au profil spatial du faisceau de pompe est suffisant pour faire disparaître ces oscillations, ou si celles-ci pourraient être observées au cours de nos expériences.

Pour répondre à cette question, nous calculons tout d'abord la population dans tous les états vibrationnels de la molécule de CO, en fonction de l'énergie et de la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice. Nous supposons pour ce calcul que l'anharmonicité électrique de la vibration est faible, et nous ne tenons pas compte de la relaxation des populations. Les résultats du calcul sont présentés sur la figure 3.34.

Cette figure montre effectivement que les populations des niveaux $\nu \geq 6$ oscillent avec la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice, et que la période d'oscillation dépend de l'intensité de l'impulsion. Nous remarquons aussi que les oscillations sont surtout présentes sur la moitié supérieure des courbes, c'est-à-dire pour des surfaces d'impulsions supérieures à π .

En utilisant les résultats de la figure 3.34, nous pouvons calculer les populations dans les niveaux de l'échelle pour le régime d'excitation de nos expériences et en tenant compte des différents moyennages de l'intensité de pompe. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.35 : celle-ci montre que les populations des niveaux $\nu \geq 6$ présentent des variations monotones en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion. Les oscillations prévues dans le cadre d'une excitation homogène du système et pour des impulsions excitatrices intenses ne sont donc pas observables ici. Dans notre cas, l'excitation est donc d'autant plus efficace que la dérive de fréquence de l'impulsion (en valeur absolue) est élevée.

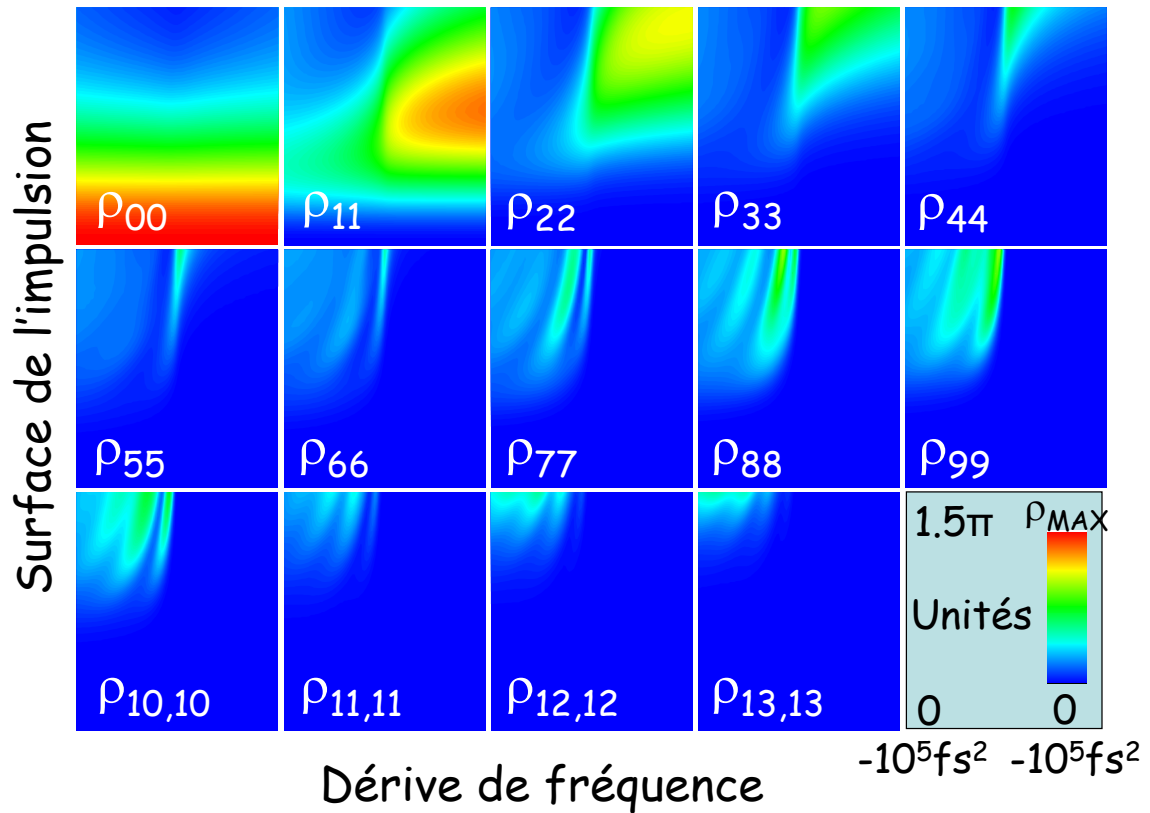


FIG. 3.34 : Population dans tous les états d'une échelle vibrationnelle (qui en compte 14) en fonction de la dérive de fréquence et de la surface de l'impulsion excitatrice. Paramètres de la simulation : Le spectre de l'impulsion de pompe est centré à 1900 cm^{-1} et a une largeur 165 cm^{-1} . Anharmonicité de l'échelle : $\alpha = -1.28 \%$. Temps de relaxation : $T_2 = 1.56 \text{ ps}$ et $T_1 = 200 \text{ ps}$ pour tous les niveaux. Les dipôles de transition sont ceux d'un oscillateur harmonique. Pour chaque figure, la surface varie de 0 à 1.5π et la dérive de fréquence varie entre -100000 fs^2 et $+100000 \text{ fs}^2$. L'échelle des populations varie du bleu au rouge, le bleu correspondant à une population nulle et le rouge à une population maximale. Cette population maximale est égale à 0.5 pour toutes les figures sauf la première (où elle est égale à 1) et les deux dernières (où elle vaut 0.1 et 0.01).

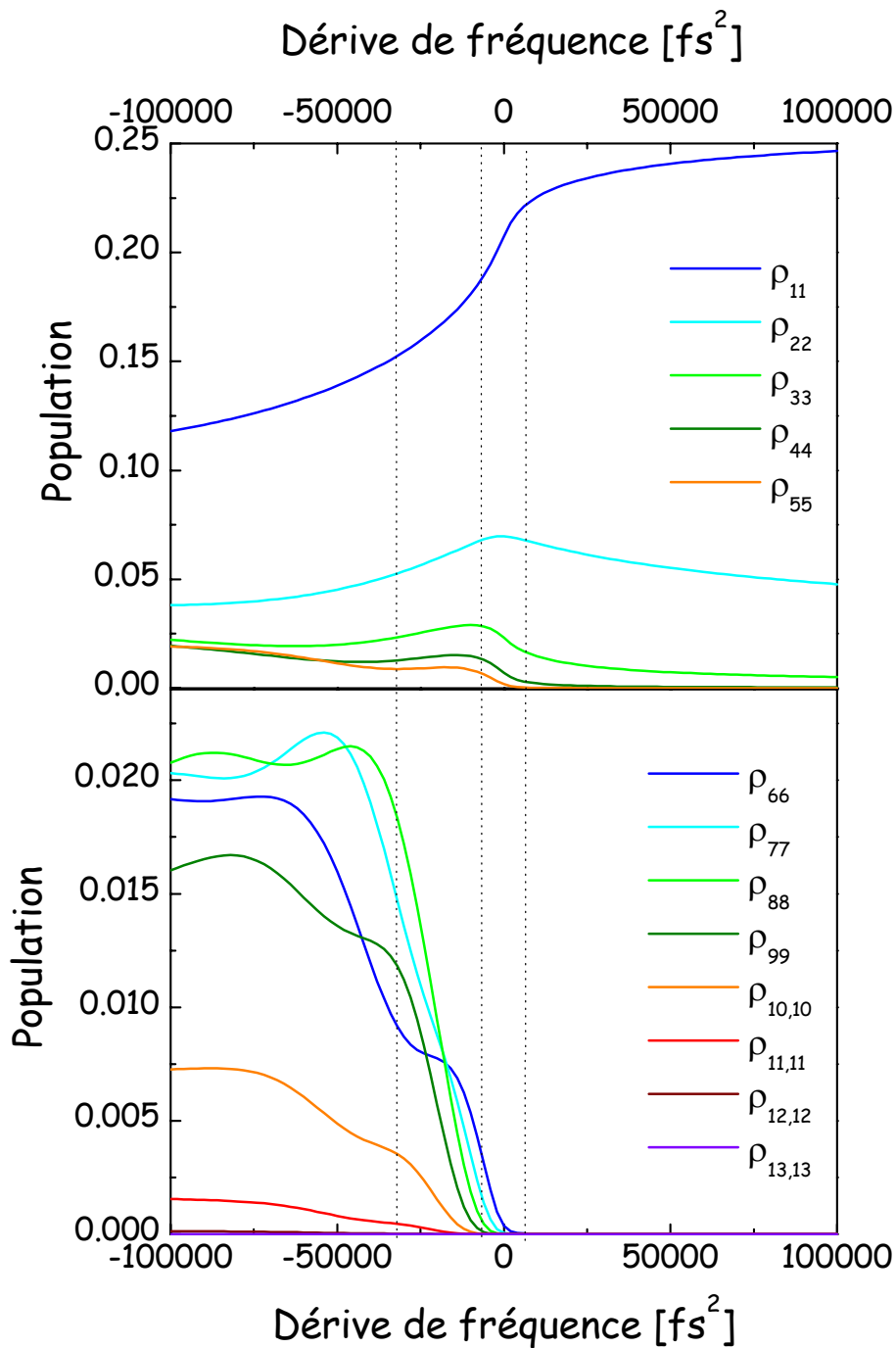


FIG. 3.35 : Population dans tous les états d'une échelle vibrationnelle, en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice, pour une impulsion de surface 0.9π . On a tenu compte des inhomogénéités dues à l'orientation des dipôles et à la taille du faisceau sonde. Les paramètres sont identiques à ceux de la figure 3.34. Les traits pointillés correspondent aux dérives de fréquences de $+6000 \text{ fs}^2$, -6000 fs^2 et -32000 fs^2 .

Conclusion et Perspectives...

La compréhension des réactions biochimiques qui se déroulent au sein des protéines est un enjeu fondamental de la biologie actuelle. Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés aux premières étapes de ces réactions, qui se produisent à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Traditionnellement, l'étude de ces premières étapes se fait à l'aide d'impulsions ultracourtes dans le domaine visible ou ultraviolet : ces impulsions font passer la molécule sur un état électronique excité, ce qui permet de déclencher la réaction étudiée de manière ultrarapide et très efficace.

Dans ce travail, nous avons exploré une nouvelle voie d'excitation des molécules biologiques : nous avons utilisé des impulsions infrarouges, de manière à placer l'énergie directement dans les vibrations de la molécule. Cette technique permet théoriquement d'explorer la surface de potentiel de la protéine loin de sa région harmonique, et même d'approcher l'état de transition de la réaction catalysée par la protéine. Pour communiquer le plus d'énergie possible à la molécule (et donc explorer une grande partie de la surface de potentiel), nous utilisons des impulsions infrarouges intenses et à dérive de fréquence qui permettent de gravir efficacement l'échelle vibrationnelle de la molécule excitée.

Génération et caractérisation d'impulsions infrarouges intenses :

La première partie de notre travail a consisté en la génération et la caractérisation d'impulsions infrarouges intenses. Celles-ci sont engendrées par conversion de fréquences d'impulsions visibles au moyen de deux étages non-linéaires successifs. Les impulsions visibles sont issues d'une source commerciale (le laser Hurricane de SpectraPhysics) qui produit des impulsions centrées à 800 nm, d'énergie 800 μJ et de durée inférieure à 130 fs, à un taux de répétition de 1 kHz. Nous avons utilisé ces impulsions visibles pour pomper un amplificateur paramétrique optique (OPA) où sont engendrées des impulsions signal et complémentaire autour de 1.6 μm . L'énergie totale en sortie de l'OPA varie entre 180 et 200 μJ . Nous avons ensuite réalisé la différence de fréquences de ces deux impulsions dans différents cristaux non-linéaires, tels que GaSe ou AgGaS₂ : des impulsions infrarouges d'énergie comprise entre 2 et 5 μJ sont ainsi engendrées. Ces impulsions sont accordables entre 4.5 et 14 μm et présentent une largeur spectrale supérieure à 150 cm^{-1} . Nous avons également démontré la génération d'impulsions centrées autour de 18 μm dans un cristal de CdSe.

Pour caractériser ces impulsions infrarouges, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques :

- La mesure du spectre s'effectue au moyen d'un spectromètre par transformée de Fourier, dont le dispositif expérimental peut être aisément modifié pour mesurer la durée des impulsions.
- Pour des expériences de contrôle cohérent, il peut être très intéressant de connaître le profil temporel des impulsions excitatrices, ou autrement dit de mesurer leur phase spectrale. Au cours de ce travail, nous avons réalisé la première mesure de phase spectrale autoréférencée pour des impulsions de longueur d'onde supérieure à $5\ \mu\text{m}$. Pour cela, nous avons utilisé la technique du HOT SPIDER temporel (HOT SPIDER pour Homodyne Optical Technique for SPIDER), qui est une méthode directe et bien adaptée au domaine de l'infrarouge : en effet, elle utilise l'interférométrie temporelle plutôt que l'interférométrie spectrale, et elle est homodyne ce qui en fait une technique relativement sensible.

Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines :

Nous avons ensuite utilisé ces impulsions pour exciter la vibration d'une molécule de CO liée à l'hémoglobine. Nous avons ainsi démontré l'ascension vibrationnelle de la molécule de CO jusqu'au septième niveau excité : il s'agit de la première expérience d'ascension vibrationnelle réalisée dans une molécule biologique (ou même simplement dans une macromolécule). Nous avons aussi montré qu'une impulsion à dérive de fréquence négative conduisait à une ascension vibrationnelle plus efficace qu'une impulsion à dérive de fréquence positive, comme prévu par la théorie. L'efficacité est en outre d'autant plus élevée que la dérive de fréquence (en valeur absolue) est importante.

Les spectres différentiels mesurés permettent de déterminer la position et la largeur des raies d'absorption des 7 premières transitions de l'échelle vibrationnelle, ce qui constitue un premier résultat spectroscopique intéressant. En particulier, nous avons montré que les fréquences de transition étaient régulièrement espacées, et que l'écart entre deux transitions successives était de $25\ \text{cm}^{-1}$. Les largeurs des raies d'absorption sont de l'ordre de 6 ou $7\ \text{cm}^{-1}$ pour toutes les transitions étudiées, ce qui correspond à des temps de déphasage de l'ordre de 1.6 ps pour chacune des raies vibrationnelles. Par conséquent, même pour l'impulsion la plus longue utilisée dans ce travail (de durée 1.4 ps), chaque transition individuelle s'effectue suivant un temps significativement plus court que le temps de déphasage, ce qui autorise une ascension cohérente (donc efficace) de l'échelle vibrationnelle.

Les spectres différentiels mesurés présentent néanmoins une caractéristique inattendue : leur intégrale n'est pas nulle, contrairement à ce que l'on attendait dans le cas d'un oscillateur faiblement anharmonique. Nous avons émis plusieurs hypothèses quant à l'origine de cette intégrale non-nulle.

L'une de ces hypothèses est la dissociation des molécules de CO, que nous avons cherché à mettre en évidence au moyen d'une sonde visible. Le signal observé au cours de cette expérience est compatible avec la dissociation de 2 % environ des molécules présentes dans le volume de l'impulsion de pompe, cette dissociation étant suivie d'une recombinaison géminée qui se produirait en une vingtaine de picosecondes. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait mesurer la transmission différentielle de l'échantillon sur la totalité des bandes Q de l'hème, pour la comparer à la signature très caractéristique de la dissociation. Quoiqu'il en soit, l'amplitude du signal visible détecté est trop faible pour expliquer à lui seul la valeur des intégrales mesurées sur des spectres différentiels infrarouges.

Une autre hypothèse plus plausible pouvant être à l'origine de ces intégrales non nulles est une anharmonicité électrique importante de la vibration : cela signifie que les dipôles de transition n'évoluent pas en $\sqrt{n}$ comme dans le cas d'un oscillateur harmonique. Nous avons montré que les dipôles de transition sont relativement proches de ceux de l'oscillateur harmonique pour les transitions basses de l'échelle, et qu'ils sont plus faibles que ceux de l'oscillateur harmonique pour les transitions élevées.

Les mesures réalisées en fonction du délai pompe-sonde nous ont également permis de mesurer les temps de vie des trois premiers niveaux excités :

$$T_{10} = 25 \pm 3 \text{ ps} \quad , \quad T_{21} = 15 \pm 3 \text{ ps} \quad \text{et} \quad T_{32} = 12 \pm 4 \text{ ps} \quad (3.31)$$

Enfin, nous avons effectué des simulations numériques de nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous nous sommes placés dans le cadre du modèle de Bloch et nous avons calculé la population dans les états de l'échelle anharmonique après excitation par une impulsion à dérive de fréquence, en régime cohérent. Nous avons aussi pris en compte le moyennage sur les différentes orientations des molécules de CO et sur le profil spatial du faisceau de pompe. En réalisant des simulations avec des dipôles constants et avec des dipôles en $\sqrt{n}$, nous avons montré que les dipôles en $\sqrt{n}$ permettaient une description plus fidèle des expériences réalisées. Nous avons aussi calculé la population dans tous les états de l'échelle vibrationnelle en fonction de la dérive de fréquence de l'impulsion excitatrice dans le régime d'intensité de nos expériences : nous avons ainsi montré que ces populations présentaient une évolution monotone en fonction de la dérive de fréquence.

Nous avons donc démontré la faisabilité d'une excitation infrarouge des protéines. L'excitation réalisée ici est relativement efficace, puisque nous fournissons à la molécule de CO une énergie équivalente à 7 photons infrarouges. Cette technique permet donc d'explorer la surface de potentiel de la protéine relativement loin de la région harmonique, et d'obtenir des données spectroscopiques nouvelles sur la molécule excitée qui constitueront un test utile des différents modèles théoriques.

Perspectives :

Ce travail permet d'ouvrir des perspectives relativement variées : la première d'entre elle serait d'accroître l'efficacité de l'excitation, de manière à gravir l'échelle vibrationnelle jusqu'à un niveau plus élevé. Pour cela, nous pourrions augmenter l'énergie des impulsions infrarouges à l'aide d'une source primaire plus intense. Comme l'expérience réalisée est fortement non-linéaire, nous pouvons espérer une augmentation très importante de l'efficacité de l'ascension simplement en doublant l'énergie des impulsions excitatrices. L'ascension vibrationnelle pourrait de plus être rendue plus efficace par l'utilisation de cristaux de protéines, qui permettraient de s'affranchir du moyennage dû à l'orientation aléatoire des molécules de CO en phase liquide.

De plus, des expériences très variées pourraient être réalisées pour obtenir des données spectroscopiques supplémentaires sur la protéine excitée ainsi que pour mieux comprendre les couplages entre la molécule de CO et les atomes constituant la poche de l'hème. Nous proposons ici quelques unes de ces expériences.

Mesure des dipôles de transition et des temps de vie des de tous les niveaux excités : Tout d'abord, les expériences pompe-sonde tout-infrarouge peuvent être poursuivies dans la perspective de mesurer les dipôles de transition de la vibration du CO. Pour cela, il est nécessaire d'enregistrer des spectres différentiels avec un très bon rapport signal sur bruit. Dans ce but, il serait intéressant de développer une nouvelle technique de mesure des spectres infrarouges, reposant par exemple sur la somme de fréquences avec une impulsion visible étirée.

La connaissance des dipôles de transition permettrait d'extraire les populations dans les différents niveaux vibrationnels à partir de la mesure d'un spectre différentiel. En particulier, cela rendrait la mesure des durées de vie des niveaux excités plus efficace (puisque tous les signaux mesurés pourraient contribuer à la mesure) et plus précise. Les dipôles de transition constituent de plus des données spectroscopiques intéressantes en tant que tels, que les théoriciens pourraient confronter à leurs modèles de la surface de potentiel.

Dissociation du ligand par une excitation infrarouge : Une autre perspective intéressante serait d'étudier plus en détail la faisabilité d'une dissociation du ligand induite directement par une excitation infrarouge. Il faudrait pour cela poursuivre les expériences réalisées avec la sonde visible, et notamment mesurer la transmission différentielle de l'échantillon sur la totalité de la bande Q. Cela permettrait tout d'abord de vérifier l'hypothèse d'une dissociation avec recombinaison géminée. Ensuite, il serait intéressant de chercher à augmenter la probabilité de dissociation. Pour cela, nous pourrions notamment augmenter l'intensité des impulsions infrarouges excitatrices. Nous pourrions aussi réaliser une expérience de contrôle optimal, en façonnant de manière arbitraire le champ électrique des impulsions excitatrices, et cherchant un canal de dissociation efficace.

Étude des couplages entres les vibrations FeC et CO : Le très faible taux de molécules dissociées (si dissociation il y a) semble suggérer que le couplage entre les liaisons CO et Fe-C est relativement peu efficace. Pour étudier ce couplage, et plus précisément pour

étudier comment l'excitation de la vibration du CO se transmet à la vibration Fer-carbone, une sonde infrarouge résonnante avec la vibration Fe-C (*i.e.* centrée à $20\text{ }\mu\text{m}$) pourrait être utilisée. Plus généralement, une expérience de spectroscopie multidimensionnelle pourrait permettre d'étudier le couplage de la vibration du CO avec chacun des modes vibrationnels de l'hème.

Diffraction de rayons X : Enfin, l'expérience «ultime» serait d'utiliser la diffraction de rayons X résolue en temps comme sonde de la dissociation du CO induite par une impulsion infrarouge. Cela permettrait d'observer directement les mouvements de la molécule de CO et des atomes voisins...

Annexe A

Notations, conventions et formulaire

A.1 Transformée de Fourier et champ électrique

La transformée de Fourier d'une fonction dépendant du temps $f(t)$ est notée $f(\omega)$. Ces deux fonctions sont liées par les relations :

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{i\omega t} \quad (\text{A.1})$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) e^{-i\omega t} \quad (\text{A.2})$$

Le champ électrique réel est noté E . Il est associé à un champ complexe $\mathcal{E}$ tel que :

$$E(t) = \text{Re}(\mathcal{E}(t)) = \frac{1}{2} (\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^*(t)) \quad (\text{A.3})$$

$$\text{et } E(\omega) = \frac{1}{2} (\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}^*(\omega)) \quad (\text{A.4})$$

où $\mathcal{E}(\omega)$ est non nul seulement pour des valeurs positives de la fréquence, *i.e.* $\mathcal{E}(\omega) = 2E(\omega)\Theta(\omega)$ ($\Theta(\omega)$ représente la fonction de Heaviside). Pour un champ monochromatique, nous pouvons écrire les expressions suivantes :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega_p t) \quad \mathcal{E}(t) = E_0 e^{-i\omega_p t} \quad (\text{A.5})$$

$$E(\omega) = 2\pi E_0 \frac{1}{2} (\delta(\omega - \omega_p) + \delta(\omega + \omega_p)) \quad \mathcal{E}(\omega) = 2\pi E_0 \delta(\omega - \omega_p) \quad (\text{A.6})$$

Par abus de langage, la pulsation ω (exprimée en s^{-1}), la fréquence $\nu = \omega/2\pi$ (exprimée en Hz) et le nombre d'onde $\sigma = \nu/c$ (exprimé en cm^{-1}) sont désignés par le terme de «fréquence» dans l'ensemble du manuscrit, l'unité utilisée permettant de déterminer la grandeur considérée.

A.2 Phase spectrale et phase temporelle

Phase spectrale : Dans le cadre de ce manuscrit, nous considérons des impulsions à dérive de fréquence linéaire. La dérive de fréquence est caractérisée par la dérivée seconde de la phase

spectrale :

$$\varphi''(\omega_p) = \left(\frac{d^2\varphi}{d\omega^2} \right)_{\omega_p} \quad (\text{A.7})$$

Nous avons vu dans la section 1.1.1.1 page 9 que le champ $\mathcal{E}(t)$ d'une impulsion gaussienne centrée à la fréquence ω_p et de dérive de fréquence φ'' s'écrivait :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \frac{t_0}{\sqrt{t_0^2 - 2i\varphi''}} e^{-\frac{t^2}{t_0^2 - 2i\varphi''} - i\omega_p t} \quad (\text{A.8})$$

(voir équations 1.10 et 1.11), où t_0 représenterait la demi-largeur à 1/e de ce champ électrique si l'impulsion était limitée par transformée de Fourier. L'intensité $I(t) = \mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t)$ s'écrit donc :

$$I(t) = I_0 \frac{t_0^2}{\sqrt{t_0^4 + 4\varphi''^2}} e^{-2t^2 \frac{t_0^2}{t_0^4 + 4\varphi''^2}} \quad (\text{A.9})$$

Nous appelons «durée d'impulsion» la largeur à mi-hauteur de la courbe d'intensité temporelle. Pour une impulsion gaussienne à dérive de fréquence linéaire, la durée d'impulsion τ est donc égale à :

$$\tau = \sqrt{T_0^2 + \left(\frac{4 \ln(2) \varphi''}{T_0} \right)^2} \quad (\text{A.10})$$

où $T_0 = \sqrt{2 \ln(2)} t_0 \approx 1.18 t_0$ représenterait la largeur à mi-hauteur de la courbe d'intensité temporelle si l'impulsion était limitée par transformée de Fourier. Pour une impulsion gaussienne, T_0 est lié à la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ de la courbe d'intensité spectrale par la relation : $T_0 \Delta\nu = \frac{2 \ln(2)}{\pi} \approx 0.44$. Lorsque la condition $\varphi'' \gg T_0^2$ est réalisée, la durée de l'impulsion est proportionnelle à la dérive de fréquence φ'' : $\tau \approx 4 \ln(2) \varphi'' / T_0 = 2\pi \varphi'' \Delta\nu$.

Phase temporelle : La phase temporelle de l'impulsion est notée $\Phi(t)$. D'après la relation A.8, celle-ci s'écrit :

$$\Phi(t) = \Phi_0 - \omega_p t - \frac{2\varphi''}{t_0^4 + 4\varphi''^2} t^2 \quad (\text{A.11})$$

La fréquence instantanée s'écrit alors :

$$\omega(t) = -\frac{d\Phi}{dt} = \omega_p + \frac{4\varphi''}{t_0^4 + 4\varphi''^2} t \quad (\text{A.12})$$

On constate que la fréquence varie linéairement avec le temps, d'où l'expression «impulsion à dérive de fréquence linéaire» employée ci-dessus. Lorsque la condition $\varphi'' \gg t_0^2$ est réalisée, la dérivée seconde de la phase temporelle s'écrit simplement : $\Phi'' = 1/\varphi''$.

Propagation dans un milieu dispersif : Soit k le vecteur d'onde associé au champ E . La phase spectrale accumulée par l'impulsion à la traversée du milieu s'écrit : $\varphi(\omega, L) = k(\omega)L$, où L est l'épaisseur de matériau traversée. En se limitant aux termes du second ordre, on peut écrire :

$$k(\omega) = k(\omega_p) + \left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega_p} (\omega - \omega_p) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2k}{d\omega^2} \right)_{\omega_p} (\omega - \omega_p)^2 \quad (\text{A.13})$$

Les termes $k(\omega_p)$, $\left(\frac{dk}{d\omega}\right)_{\omega_p}$, et $\left(\frac{d^2k}{d\omega^2}\right)_{\omega_p}$ dépendent des propriétés de dispersion du matériau. On introduit la vitesse de phase v_φ et l'indice de phase n_φ du matériau :

$$v_\varphi(\omega_p) = \frac{\omega_p}{k_{\omega_p}} = \frac{c_0}{n_\varphi(\omega_p)} \quad (\text{A.14})$$

où c_0 représente la vitesse de la lumière dans le vide. On définit également la vitesse de groupe v_g et l'indice de groupe n_g par les relations :

$$v_g(\omega_p) = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{\omega_p} = \frac{c_0}{n_g(\omega_p)} \quad (\text{A.15})$$

La vitesse de groupe est la vitesse de propagation de l'enveloppe du champ électrique, tandis que la vitesse de phase est la vitesse de propagation de la porteuse (à la fréquence ω_p). Les indices de phase et de groupe sont liés par la relation :

$$n_g = n_\varphi + \omega \frac{dn_\varphi}{d\omega} = n_\varphi - \lambda \frac{dn_\varphi}{d\lambda} \quad (\text{A.16})$$

On introduit également la dispersion de vitesse de groupe du matériau $k''(\omega_p)$ (qui s'exprime en fs^2/mm) :

$$k''(\omega_p) = \left(\frac{d^2k}{d\omega^2}\right)_{\omega_p} \quad (\text{A.17})$$

Le vecteur d'onde k s'écrit finalement :

$$k(\omega) = \frac{n_\varphi}{c_0} \omega_p + \frac{n_g}{c_0} (\omega - \omega_p) + \frac{1}{2} k''(\omega_p) (\omega - \omega_p)^2 \quad (\text{A.18})$$

On remarque en particulier que la traversée du milieu dispersif introduit une dérive de fréquence $\varphi'' = k''(\omega_p)L$ sur la phase spectrale l'impulsion.

Annexe B

Mesure de la différence de marche dans le spectromètre par transformée de Fourier

Nous décrivons ici l'algorithme qui permet de retrouver la différence de marche dans l'interféromètre du spectromètre par transformée de Fourier. Le fonctionnement du spectromètre est détaillé dans la section 2.2.1.2 page 108

Principe : Au moyen d'une photodiode, nous enregistrons l'intensité du faisceau issu d'un laser He:Ne ($\lambda_{\text{He:Ne}} = 632.8\text{nm}$) après transmission par l'interféromètre. Nous obtenons des franges d'interférence dont un exemple est représenté sur la figure B.1. Cette figure montre en particulier que la période des franges varie au cours du temps, ce qui signifie que le pot vibrant ne se déplace pas avec une vitesse constante. Pour déterminer l'évolution de la différence de marche à l'intérieur de l'interféromètre, nous extrayons de cette courbe les valeurs des temps pour lesquels l'intensité sur la photodiode est égale à sa valeur moyenne : entre deux de ces points consécutifs, la différence de marche a augmenté d'une demi-longueur d'onde de l'He:Ne. Pour tous les points intermédiaires, la différence de marche est calculée par interpolation linéaire.

Le point délicat de l'algorithme est d'identifier les points de rebroussement du pot vibrant. Une observation visuelle de l'allure des franges permet de déterminer leur position. En effet, nous remarquons qu'au voisinage des points de rebroussement le pot vibrant ralentit sa course, ce qui se manifeste par une augmentation de la période des franges. En outre, l'intensité enregistrée sur la photodiode est symétrique de part et d'autre des points de rebroussement (voir figure B.1). Par conséquent, un calcul de la demi-période des franges (ou plus précisément de l'écart temporel entre deux points consécutifs pour lesquels l'intensité sur la photodiode est égale à sa valeur moyenne) peut permettre de déterminer la position des points de rebroussements.

Mise en œuvre : En réalité, l'allure des franges d'interférence ne se prête pas toujours à une interprétation aussi simple que celle de la figure B.1. En effet, par exemple la figure B.2 correspond à une situation pour laquelle la procédure décrite ci-dessus ne fonctionne pas : il faut

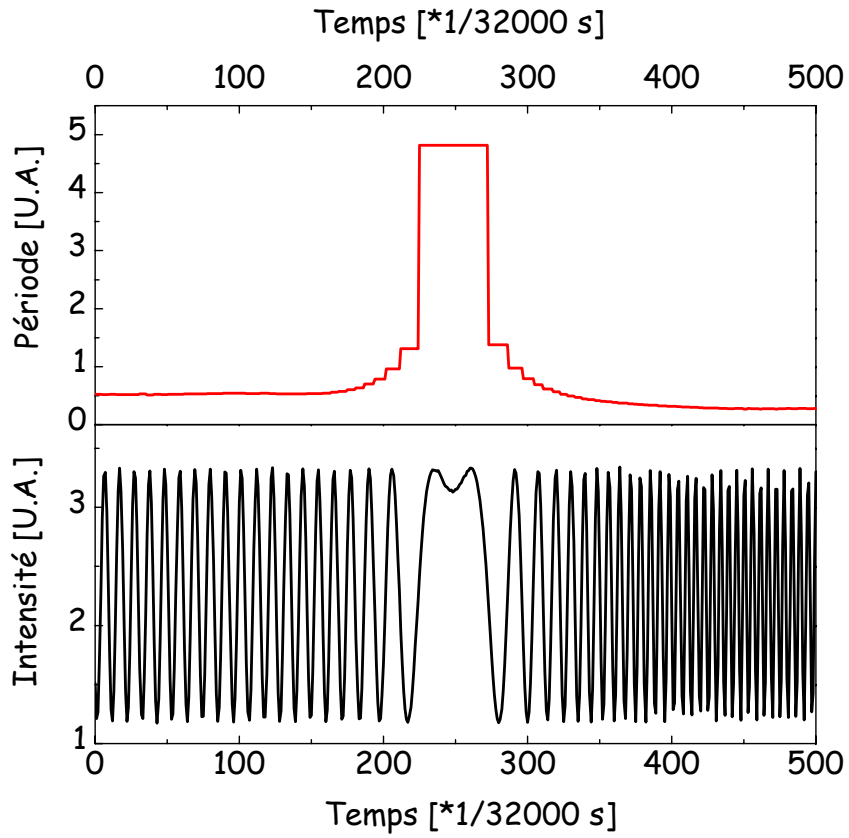


FIG. B.1 : En bas : Franges d'interférences du laser He:Ne en fonction du temps (l'échantillonnage se fait à une période de 32 kHz, chaque unité de l'axe des abscisses correspondant à un point d'échantillonnage). En haut : Période des franges d'interférence.

donc affiner l'algorithme. Plus précisément, la procédure échoue lorsque l'intensité mesurée sur la photodiode au point de rebroussement est très légèrement inférieure à sa valeur moyenne (voir figure B.2): la demi-période des franges présente alors un minimum local, encadré par deux maxima. La procédure décrite dans le paragraphe précédent attribuerait la position du point de rebroussement au premier maximum de la demi-période: dans la suite, la différence de marche déterminée par l'algorithme serait donc décalée (par rapport au passage précédent) d'une frange de l'He:Ne.

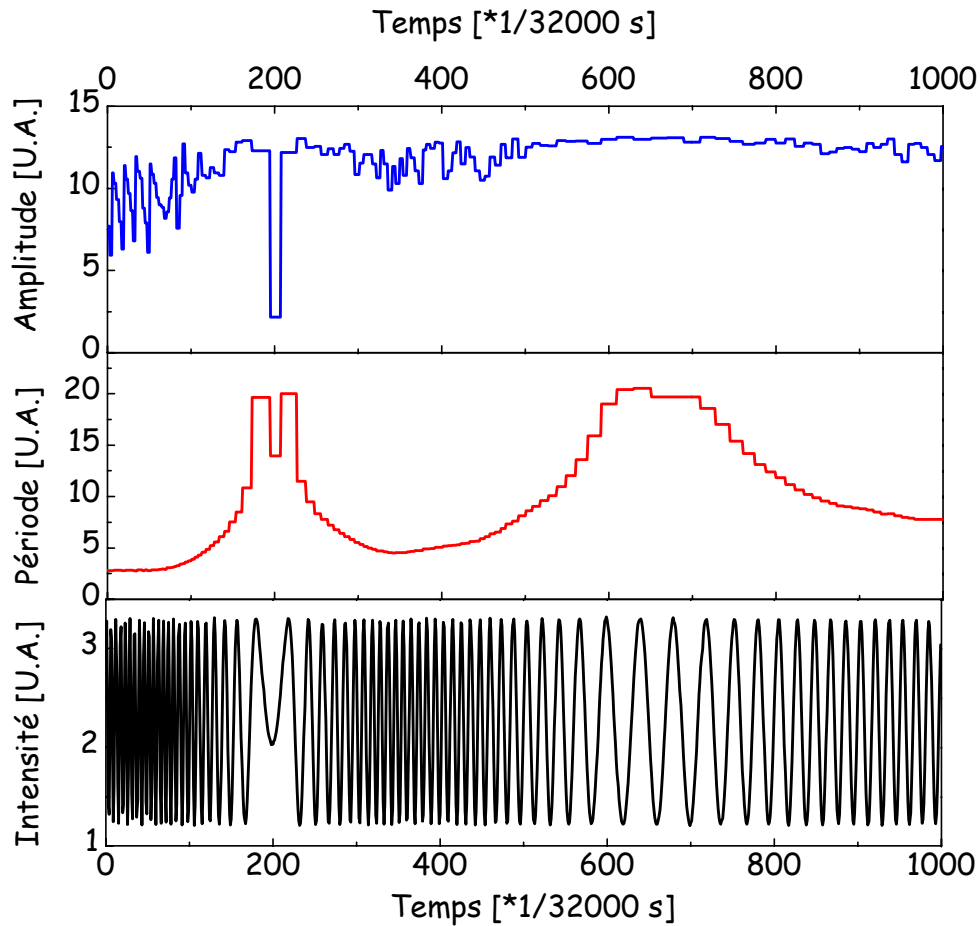


FIG. B.2 : En bas : Franges d'interférences du laser He:Ne en fonction du temps (l'échantillonnage se fait à une période de 32 kHz, chaque unité de l'axe des abscisses correspondant à un point d'échantillonnage). Au milieu : Période des franges d'interférence. En haut : Amplitude des franges d'interférences.

Dans la situation de la figure B.2, nous remarquons également que l'amplitude des franges au point de rebroussement est très faible. Nous avons donc choisi d'utiliser ce paramètre subsidiaire pour déterminer la position des points de rebroussement. Après avoir trouvé un maximum pour la demi-période des franges, le programme calcule l'amplitude de ces franges (ou plus précisément l'intégrale de l'intensité enregistrée sur la photodiode entre les deux points consécutifs pour lesquels l'intensité est égale à sa valeur moyenne): il recherche un minimum

local de cette amplitude, qu'il compare à une valeur de seuil entrée par l'utilisateur ; si le minimum déterminé par le programme est inférieur au seuil, le point de rebroussement est attribué à l'instant correspondant.

Après avoir identifié un point de rebroussement, le programme ne cherche un autre point de rebroussement qu'après un nombre minimum de franges parcourues. En effet, il se trouve que le pot vibrant utilisé dans ces expériences présente un ralentissement important juste après chaque changement de sens (voir figure B.2) : il ne faut pas confondre ce ralentissement avec un point de rebroussement.

Par conséquent, trois constantes doivent être entrées par l'utilisateur pour le bon fonctionnement de l'algorithme :

- La valeur de la demi-période des franges au dessus de laquelle le programme attribue un maximum de la demi-période calculée à un point de rebroussement.
- La valeur de l'amplitude des franges au dessous de laquelle le programme attribue un minimum de l'amplitude à un point de rebroussement.
- Le nombre minimum de franges par passage du pot vibrant.

Acquisitions pendant plusieurs dizaines de minutes : Dans sa première version, le programme fonctionnait en mode synchrone, c'est-à-dire qu'il stockait dans un unique registre l'ensemble des données fournies par l'expérience : les franges du laser He:Ne, le signal de sortie du hacheur mécanique (qui permet de déterminer si le faisceau de pompe est bloqué par le hacheur), et les signaux mesurés par les détecteurs infrarouge. Notons que l'acquisition se fait avec une fréquence d'échantillonnage de 32 kHz pour tous les signaux. Le traitement des données ainsi enregistrées se faisait dans une étape ultérieure. Compte tenu des capacités de stockage dont nous disposons, la durée d'acquisition était limitée à une minute. Cela posait un problème pour les expériences réalisées dans l'échantillon de carboxy-hémoglobine : en effet, pour ces expériences nous enregistrons des spectres avec un pas d'échantillonnage temporel de 0.33 fs sur une plage temporelle de 10 ps, ce qui signifie que chaque spectre comporte environ 30000 points. Cependant, une acquisition d'une minute fournit exactement 30000 points de mesure pour chaque spectre (avec et sans pompe), ces points de mesure étant répartis aléatoirement sur la plage temporelle sondée. Par conséquent, il existe de nombreux délais pour lesquels aucun tir laser n'est enregistré. Un temps d'acquisition d'une minute est donc largement insuffisant pour ces expériences.

Dans une seconde version, nous avons modifié le programme pour réaliser des acquisitions plus longues : pour cela, nous utilisons un mode asynchrone pour lequel les données sont stockées alternativement dans deux registres («double buffering»). Pendant qu'un registre stocke les données correspondant à 10 secondes d'acquisition, le programme traite les données stockées dans l'autre registre pendant les 10 secondes précédentes. Cela permet de réaliser des acquisitions très longues (plusieurs dizaines de minutes) sans perdre le comptage des franges de l'He:Ne.

Annexe C

Mise en forme des impulsions infrarouges

Pour réaliser une expérience de contrôle cohérent, il est souvent nécessaire de façonner arbitrairement le champ électrique excitateur. Dans le visible et le proche infrarouge, il existe de nombreux dispositifs permettant la mise en forme de l'amplitude et de la phase spectrale des impulsions. Ceux-ci reposent souvent sur l'utilisation d'une ligne à dispersion nulle, qui matérialise le plan de Fourier de l'impulsion (voir figure C.1). Un masque de phase et/ou d'amplitude est inséré dans ce plan de Fourier, et permet ainsi de modifier la phase et/ou l'amplitude de chaque composante spectrale indépendamment des autres. Ces masques sont le plus souvent des modulateurs à cristaux liquides [137, 138] ou des modulateurs acoustooptiques [139, 138]. Une technique alternative consiste à utiliser un simple filtre acousto-optique programmable, commercialisé par la société Fastlite sous le nom de Dazzler [140, 141].

Dans l'infrarouge moyen, il n'existe aucun dispositif de mise en forme d'impulsions direct et complet. En effet, dans cette gamme de fréquences les modulateurs à cristaux liquides sont absorbants, et les modulateurs acousto-optiques, quand ils restent transparents, ont des efficacités de diffraction très faibles [143]. Toutefois, Woerner *et al.* ont mis en œuvre un dispositif similaire à celui représenté sur la figure C.1 [94]. Celui-ci contient un masque en amplitude réalisé à l'aide de fentes et n'est donc pas programmable.

Le façonnage complet de champs électriques infrarouges a ainsi toujours été réalisé de manière indirecte : des impulsions dans le visible ou le proche infrarouge sont mises en forme par des techniques «classiques», et cette mise en forme est transmise au faisceau infrarouge lors du processus de différence de fréquences. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre suivant ce principe : nous les décrivons ci-dessous.

Mise en forme d'impulsions infrarouges engendrées par redressement optique Une première technique concerne les impulsions infrarouges engendrées par redressement optique sans accord de phase. Elle permet la génération d'impulsions large-bande, centrées autour de 22 THz, présentant une dérive de fréquence arbitraire [144] [145]. Ces impulsions sont obtenues par redressement optique dans un cristal de GaAs d'une séquence de deux impulsions visibles à

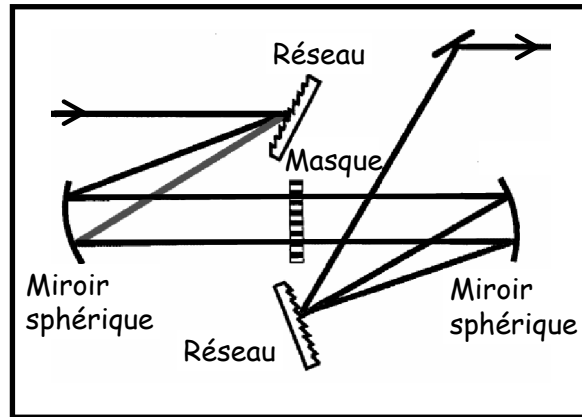


FIG. C.1 : Schéma d'un dispositif de mise en forme d'impulsions visible, contenant une ligne à dispersion nulle (appelée aussi « ligne $4f$ ») et un masque de phase et/ou d'amplitude. Le faisceau est dispersé à l'aide d'un réseau. Le masque se trouve dans le plan de Fourier, où toutes les composantes spectrales du faisceau sont séparées. Ces composantes spectrales sont ensuite recombinaées à l'aide d'un deuxième réseau. La figure est tirée de la référence [142].

dérive de fréquence, décalées d'un retard τ . Si la dérive de fréquence des deux impulsions visibles est identique, l'impulsion infrarouge engendrée est quasiment monochromatique, de fréquence τ/φ'' (où φ'' est la dérive de fréquence des impulsions visibles). Sinon, l'impulsion infrarouge est large bande et chirpée. Sa dérive de fréquence est alors entièrement ajustable par le contrôle du délai τ et des dérives de fréquence des impulsions visibles. Cependant, comme toute technique de redressement optique, les impulsions infrarouges engendrées ont une énergie très faible (de l'ordre du fJ).

Une deuxième expérience concerne des impulsions infrarouges engendrées par redressement optique avec accord de phase, dans un cristal de GaSe [146]. Une impulsion visible à 800 nm est mise en forme avec un dispositif identique à celui de la figure C.1 : une séquence de deux impulsions visibles verrouillées en phase et de délai ajustable est ainsi obtenue. Par redressement optique de cette séquence d'impulsions, une impulsion infrarouge est engendrée. Les auteurs étudient la partie du champ infrarouge dépendant des deux impulsions visibles à la fois et montrent qu'elle présente un saut de phase de π si la phase entre les deux impulsions infrarouges subit elle aussi un saut de phase de π . Cependant, cette expérience montre la difficulté de réaliser un façonnage simple et complet dans le cadre d'un processus avec accord de phase car il n'existe pas de relation simple entre l'impulsion visible façonnée et l'impulsion infrarouge produite. Les expériences présentées ci-dessous s'efforcent de simplifier le transfert de mise en forme de faisceau : pour cela, une seule des deux impulsions responsables de la différence de fréquences est mise en forme ; l'autre impulsion est soit étirée, soit quasimonochromatique.

Mise en forme d'impulsions visibles dans un OPA La première expérience de mise en forme d'impulsions dans un OPA est réalisée dans le groupe de Motzkus en 2001 [147] [148]. Les auteurs démontrent l'amplification d'un continuum de lumière blanche préalablement mis en forme dans un dispositif identique à celui représenté sur la figure C.1. L'amplification a lieu dans un OPA non-colinéaire pompé par une impulsion centrée à 400 nm. Cette impulsion est préalablement étirée dans un matériau dispersif de façon à recouvrir temporellement la totalité du continuum mis en forme. Motzkus *et al.* démontrent ainsi l'amplification d'une séquence de deux impulsions ultracourtes de couleurs différentes (centrées à 588 et 647 nm) verrouillées en phase. Le délai et la différence de phase entre les deux impulsions sont ajustables, de même que la dérive de fréquence de chaque impulsion. Cette séquence d'impulsions peut être utilisée pour une expérience de contrôle cohérent de type «pump-dump».

En 2002, Warren *et al.* démontrent le transfert de la phase spectrale d'une onde signal vers une onde complémentaire au cours d'une amplification paramétrique optique [143]. Comme dans l'expérience précédente, un OPA pompé à 400 nm par une impulsion étirée permet d'amplifier une impulsion signal (à 600 nm) préalablement mise en forme. Au cours de l'interaction paramétrique, une phase arbitraire quadratique ou du quatrième ordre imposée à l'onde signal est transférée à l'onde complémentaire. Les auteurs démontrent aussi la génération d'une séquence de plusieurs impulsions autour de $1.2 \mu\text{m}$, avec des délais et des différences de phase complètement contrôlables. Cette expérience est directement transposable à un OPA pompé à 800 nm, qui conduirait à la mise en forme d'une impulsion dans le moyen infrarouge.

Mise en forme d'impulsions infrarouge engendrées par différence de fréquences

En 2002, Motzkus *et al.* réalisent le façonnage indirect d'un champ électrique infrarouge intense [142]. Dans cette expérience, un OPA pompé à 800 nm produit des impulsions signal et complémentaire autour de $1.6 \mu\text{m}$. L'onde signal est mise en forme (en phase et en amplitude) dans le dispositif schématisé sur la figure C.1, tandis que l'onde complémentaire est simplement étirée dans un matériau dispersif de façon à recouvrir temporellement l'onde signal. Une onde infrarouge est ensuite engendrée par différence de fréquences de ces deux impulsions dans un cristal de AgGaS_2 : de façon un peu schématique, son amplitude et sa phase spectrale recopient celles de l'onde signal avec une résolution limitée par la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire (le calcul rigoureux du champ électrique infrarouge est réalisé dans la référence [142]). Les auteurs démontrent ainsi la génération d'une séquence de deux ou trois impulsions infrarouges dont le délai est directement ajustable. Le dispositif permet aussi d'engendrer une impulsion infrarouge à dérive de fréquence positive ou négative arbitraire (la durée de l'impulsion est comprise entre 190 et 520 fs). En principe, des impulsions infrarouges de longueurs d'onde comprises entre 3 et $10 \mu\text{m}$ peuvent ainsi être mises en forme. Cependant, la détection utilisée est limitée à des longueurs d'onde inférieures à $5 \mu\text{m}$. L'énergie des impulsions mises en forme est de $1 \mu\text{J}$ à $3 \mu\text{m}$.

Dans une deuxième étape, les auteurs améliorent la qualité de la mise en forme en réduisant la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire utilisée dans la différence de fréquences [149].

Le schéma expérimental du dispositif complet est représenté sur la figure C.2. La réduction de la largeur spectrale de l'impulsion complémentaire se fait au moyen d'une fente, placée dans le plan de Fourier de l'impulsion : à la sortie du dispositif, l'onde complémentaire est limitée par transformée de Fourier et a une durée 2 ps. Grâce à cette amélioration, les auteurs démontrent la génération d'une séquence de deux impulsions infrarouges verrouillées en phase dont la différence de phase est arbitraire et le délai ajustable entre 0 et 1.5 ps. Ils réalisent aussi des séquences de 3 ou 4 impulsions, pour lesquelles les intensités temporelles des champs signal et infrarouge sont identiques. Ils démontrent enfin le transfert de modulations de phase beaucoup plus compliquées. Le rétrécissement spectral de l'onde complémentaire permet donc d'accroître très sensiblement la résolution spectrale et la souplesse du dispositif de mise en forme.

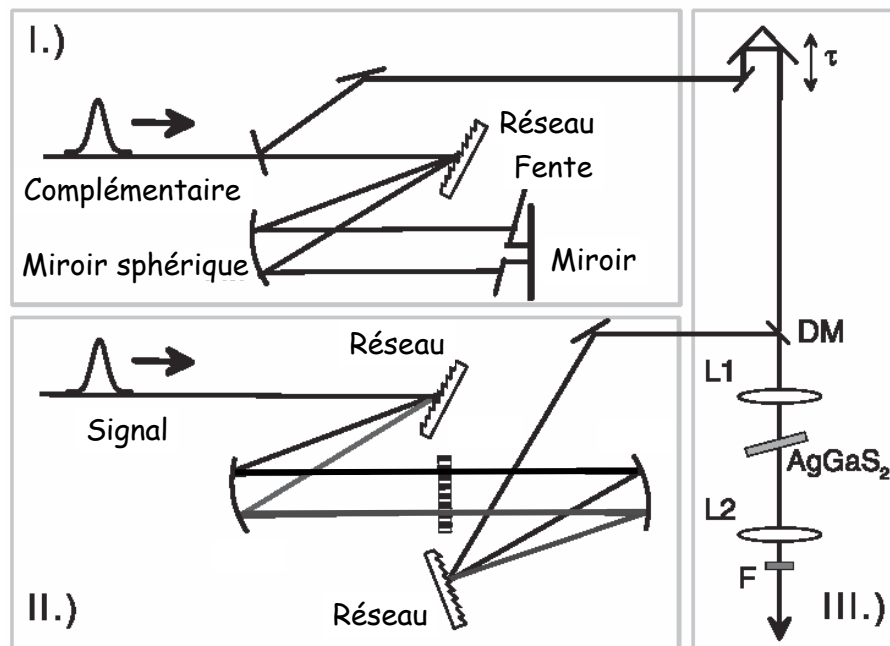


FIG. C.2 : Dispositif de mise en forme d'impulsions infrarouges, réalisé par Motzkus *et al.* [149]. Le cadre I) montre le rétrécissement spectral de l'onde complémentaire, obtenu grâce à une fente placée dans le plan de Fourier de l'impulsion. Le cadre II) représente la mise en forme de l'impulsion signal au moyen d'un dispositif classique identique à celui de la figure C.1. Enfin, le cadre III) montre la différence de fréquences des ondes signal et complémentaire dans un cristal non-linéaire de AgGaS_2 . Le miroir noté DM sur la figure est un miroir dichroïque, qui permet de recombinaison efficacement les impulsions signal et complémentaire. Cette figure est tirée de la référence [149].

En utilisant un principe identique, Warren *et al.* démontrent le transfert de la phase et de l'amplitude spectrale d'une onde de pompe vers une onde complémentaire, dans un OPA pompé à 800 nm [150]. L'impulsion de pompe est mise en forme à l'aide d'un modulateur acoustooptique placé dans une ligne à dispersion nulle. L'onde signal (autour de 1060 nm)

est étroite spectralement. Elle est issue d'un OPA pompé à 400 nm. Ce dispositif permet d'engendrer des impulsions complémentaires dans l'infrarouge moyen, autour de $3\text{ }\mu\text{m}$, avec une amplitude et une phase spectrale arbitraire.

Annexe D

Calcul de l'absorption différentielle de l'échantillon en tenant compte des différentes sources d'inhomogénéité de l'excitation

D.1 Mise en évidence d'une distribution d'intensité effective

Hypothèses et notations : Les faisceaux pompe et sonde se propagent suivant l'axe z , l'abscisse $z=0$ correspondant à la face d'entrée de l'échantillon. Chaque molécule de CO est repérée par ses coordonnées cylindriques : on note r la distance entre la molécule de CO et le centre des faisceaux pompe et sonde, et z la position longitudinale dans l'échantillon (voir figure D.1). θ représente l'angle entre le dipôle de la molécule de CO et la polarisation des faisceaux pompe et sonde (qui sont identiques).

Nous supposons que la pompe et la sonde ont un profil spatial gaussien et des tailles identiques ; nous notons w leur rayon à $1/e^2$. Nous écrivons l'intensité des faisceaux sous la forme : $I(r,z) = a_0 I(z) e^{-2\frac{r^2}{w^2}}$, la constante a_0 étant déterminée de telle sorte que $I(z)$ corresponde à l'énergie du faisceau. Nous avons donc :

$$\int_0^\infty I(r,z) 2\pi r dr = 2\pi a_0 I(z) \int_0^\infty e^{-2\frac{r^2}{w^2}} r dr \quad (D.1)$$

$$= 2\pi a_0 I(z) \frac{w^2}{4} \quad (D.2)$$

$$= I(z) \quad (D.3)$$

$$\text{d'où } a_0 = \frac{2}{\pi w^2} \quad (D.4)$$

$$\text{et } I(r,z) = \frac{2}{\pi w^2} I(z) e^{-2\frac{r^2}{w^2}} \quad (D.5)$$

Nous notons I_p l'intensité du faisceau pompe et I_s celle du faisceau sonde. α_0 représente le

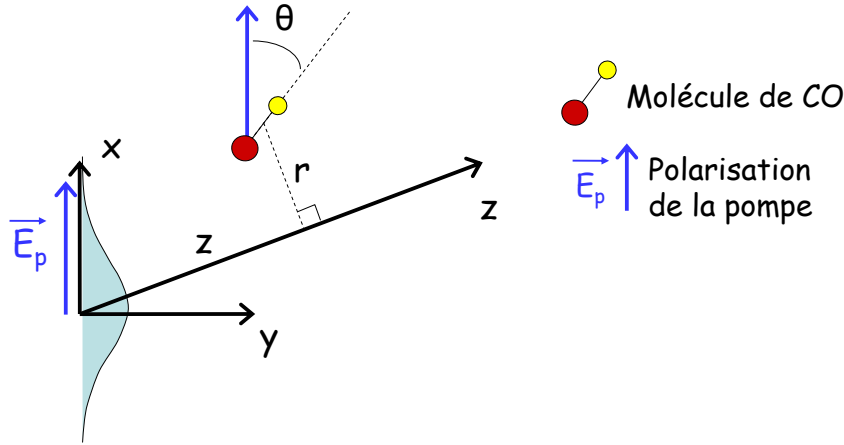


FIG. D.1 : Position et orientation d'une molécule de CO.

coefficient d'absorption de l'échantillon en l'absence de pompe, et L l'épaisseur de l'échantillon.

Intensité de pompe effective : Comme nous l'avons indiqué dans le corps du manuscrit, nous devons tenir compte de trois types d'inhomogénéités dans l'excitation des molécules de CO :

- Une première source d'inhomogénéité provient de l'orientation des molécules de CO. En effet, comme nous travaillons en phase liquide toutes les orientations possibles existent dans le milieu. Or, seule la projection du champ électrique sur le dipôle moléculaire contribue à l'excitation. Une molécule orientée suivant un angle θ par rapport à la polarisation du champ sera donc excitée par une pompe d'intensité effective égale à $I_p \cos^2 \theta$.
- Une seconde source d'inhomogénéité est liée au fait que les faisceaux pompe et sonde ont la même taille, c'est-à-dire que la surface de l'échantillon vue par la sonde n'est pas excitée de manière homogène.
- Une troisième source d'inhomogénéité est due à l'absorption longitudinale de la pompe dans l'échantillon.

Ainsi, une molécule de CO orientée suivant un angle θ par rapport à la polarisation de la pompe, qui se trouve à la distance r du centre du faisceau de pompe et à une abscisse z dans l'échantillon est excitée avec une intensité de pompe effective : $I_p \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}} e^{-\alpha_0 z}$. Par conséquent, la présence de la pompe induit une absorption différentielle que l'on peut écrire sous la forme :

$$\Delta\alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) = \Delta\alpha_{\text{CO}}(I_p \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}} e^{-\alpha_0 z}, \sigma) \quad (\text{D.6})$$

Calcul de l'intensité de sonde après transmission par l'échantillon : En tout point (r, z) de l'échantillon, l'intensité de sonde $I_s(r, z)$ vérifie :

$$\frac{dI_s(r, z)}{dz} = -(\alpha_0 + \langle \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta) I_s(r, z) \quad (\text{D.7})$$

où $\langle \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2(\theta) \rangle_\theta$ représente l'absorption de l'ensemble des molécules de CO situées en un point de coordonnées (r, z) de l'échantillon ; ce terme est donc le résultat d'une somme sur toutes les orientations θ des molécules :

$$\langle \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta = \frac{\int_0^\pi d\theta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \sin \theta}{\int_0^\pi d\theta \cos^2 \theta \sin \theta} \quad (\text{D.8})$$

$$= \frac{3}{2} \int_0^\pi d\theta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \sin \theta \quad (\text{D.9})$$

On a donc :

$$\frac{dI_s(r, z)}{I_s(r, z)} = - (\alpha_0 + \langle \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta) dz \quad (\text{D.10})$$

ce qui s'intègre aisément en :

$$\ln \frac{I_s(r, L)}{I_s(r, 0)} = - \int_0^L dz (\alpha_0 + \langle \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta) \quad (\text{D.11})$$

Nous cherchons à évaluer l'absorption différentielle de l'échantillon, c'est-à-dire le logarithme du rapport entre les intensités de sonde mesurées en présence et en absence de pompe. Notons ΔA la différence entre les quantités A mesurées en présence et en absence de pompe. Les termes $I_s(r, 0)$ et α_0 ne dépendant pas de la présence de la pompe, nous pouvons écrire :

$$\Delta \ln I_s(r, L) = - \int_0^L dz \langle \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta \quad (\text{D.12})$$

d'où :

$$I_{s, \text{avec pompe}}(r, L) = I_{s, \text{sans pompe}}(r, L) \exp \left(- \int_0^L dz \langle \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta \right) \quad (\text{D.13})$$

Nous supposons dans la suite que $\langle \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta \ll 1$. Nous pouvons alors écrire :

$$I_{s, \text{avec pompe}}(r, L) = I_{s, \text{sans pompe}}(r, L) \left(1 - \int_0^L dz \langle \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta \right) \quad (\text{D.14})$$

En multipliant les deux membres de l'équation par $2\pi r dr$ et en intégrant par rapport à r , nous obtenons :

$$\begin{aligned} I_{s, \text{avec pompe}}(L) &= I_{s, \text{sans pompe}}(L) - \int_0^L dz \int_0^\infty dr \langle \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \rangle_\theta I_{s, \text{sans pompe}}(r, L) \\ &= I_{s, \text{sans pompe}}(L) \left(1 - \frac{6}{w^2} \int_0^L dz \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \sin \theta r e^{-2\frac{r^2}{w^2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

Et finalement :

$$\frac{I_{s, \text{avec pompe}}(L) - I_{s, \text{sans pompe}}(L)}{I_{s, \text{sans pompe}}(L)} = - \frac{6}{w^2} \int_0^L dz \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \Delta \alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) \cos^2 \theta \sin \theta r e^{-2\frac{r^2}{w^2}} \quad (\text{D.16})$$

Expression du signal de transmission différentielle : Nous notons $s(I_p, \sigma)$ le signal de transmission différentielle mesuré par la sonde dans le cas où toutes les molécules de CO sont orientées parallèlement à la pompe (et à la sonde), et où le volume sondé a été excité de manière homogène par une impulsion de pompe d'intensité I_p . Nous pouvons écrire :

$$\Delta\alpha_{\text{CO}}(I_p, r, z, \theta, \sigma) = \Delta\alpha_{\text{CO}}(I_p \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2} e^{-\alpha_0 z}}, \sigma) = -\frac{s(I_p \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2} e^{-\alpha_0 z}}, \sigma)}{L} \quad (\text{D.17})$$

D'après la relation D.16, le signal de transmission différentielle $s_i(I_p, \sigma)$ résultant des trois types de moyennage s'écrit donc :

$$s_i(I_p, \sigma) = \frac{6}{w^2 L} \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dr \int_0^L dz \left[s(I_p \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2} e^{-\alpha_0 z}}, \sigma) \cos^2 \theta \sin \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}} r \right] \quad (\text{D.18})$$

Posons $\eta = \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2} e^{-\alpha_0 z}}$. Le signal différentiel $s_i(I_p, \sigma)$ peut se mettre sous la forme :

$$s_i(I_p, \sigma) = \int_0^1 d\eta s(\eta I_p, \sigma) g(\eta) \quad (\text{D.19})$$

avec

$$g(\eta) = \frac{6}{w^2 L} \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dr \int_0^L dz \delta(\eta - \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2} e^{-\alpha_0 z}}) \cos^2 \theta \sin \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}} r \quad (\text{D.20})$$

(δ représente la distribution de dirac). Le signal différentiel effectivement mesuré peut donc s'écrire sous la forme d'une somme de signaux différentiels obtenus dans le cas d'une excitation homogène par une pompe d'intensité $I = \eta I_p$ avec $0 \leq \eta \leq 1$, chacun de ces signaux homogènes étant affectés d'un poids $g(\eta)$ qui représente la distribution effective d'intensité.

Nous vérifions que la distribution d'intensité $g(\eta)$ est normalisée, *i.e.* $\int_0^1 d\eta g(\eta) = 1$.

D.2 Calcul de la distribution d'intensité $g(\eta)$

Posons $u = e^{-2\frac{r^2}{w^2}}$. Nous pouvons écrire :

$$g(\eta) = \frac{6}{w^2 L} \frac{w^2}{4} \int_0^\pi d\theta \int_0^L dz \int_0^1 du \delta(\eta - \cos^2 \theta u e^{-\alpha_0 z}) \cos^2 \theta \sin \theta \quad (\text{D.21})$$

$$= \frac{3}{2L} \int_0^\pi d\theta \int_0^L dz \Theta\left(1 - \frac{\eta}{\cos^2 \theta e^{-\alpha_0 z}}\right) \sin \theta e^{+\alpha_0 z} \quad (\text{D.22})$$

où Θ représente la fonction de Heaviside. Posons $v = \cos \theta$. Nous obtenons alors :

$$g(\eta) = \frac{3}{L} \int_0^L dz e^{+\alpha_0 z} \int_0^{\pi/2} d\theta \Theta\left(1 - \frac{\eta}{\cos^2 \theta e^{-\alpha_0 z}}\right) \sin \theta \quad (\text{D.23})$$

$$= \frac{3}{L} \int_0^L dz e^{+\alpha_0 z} \int_0^1 dv \Theta\left(1 - \frac{\eta}{v^2 e^{-\alpha_0 z}}\right) \quad (\text{D.24})$$

$$= \frac{3}{L} \int_0^L dz e^{+\alpha_0 z} \Theta(1 - \eta e^{\alpha_0 z}) [1 - \sqrt{\eta e^{\alpha_0 z}}] \quad (\text{D.25})$$

Posons $t = e^{\alpha_0 z}$. La fonction $g(\eta)$ s'écrit :

$$g(\eta) = \frac{3}{\alpha_0 L} \int_1^{e^{\alpha_0 L}} dt \Theta(1 - \eta t) \left[1 - (\eta t)^{1/2} \right] \quad (\text{D.26})$$

$$= \frac{3}{\alpha_0 L} \int_1^{\min(\eta^{-1}, e^{\alpha_0 L})} dt \left[1 - (\eta t)^{1/2} \right] \quad (\text{D.27})$$

$$= \frac{3}{\alpha_0 L} \left[t - \frac{2}{3} \sqrt{\eta} t^{3/2} \right]_1^{\min(\eta^{-1}, e^{\alpha_0 L})} \quad (\text{D.28})$$

Nous devons distinguer deux cas :

$$\text{si } \eta \leq e^{-\alpha_0 L} \quad g(\eta) = \frac{3}{\alpha_0 L} \left[e^{\alpha_0 L} - 1 - \frac{2}{3} \sqrt{\eta} (e^{3\alpha_0 L/2} - 1) \right] \quad (\text{D.29})$$

$$\text{si } \eta \geq e^{-\alpha_0 L} \quad g(\eta) = \frac{3}{\alpha_0 L} \left[\frac{1}{3\eta} - 1 + \frac{2}{3} \sqrt{\eta} \right] \quad (\text{D.30})$$

D.3 Effet de chaque source de moyennage

Calcul de la fonction $g(\eta) = g_{\theta,r}(\eta)$ si on ne tient pas compte de l'inhomogénéité due à l'absorption longitudinale de la pompe ($\alpha_0 \approx 0$) : Nous reprenons la relation D.20 dans laquelle nous éliminons la dépendance en z du signal différentiel. Nous obtenons alors l'expression suivante :

$$g_{\theta,r}(\eta) = \frac{6}{w^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dr \delta(\eta - \cos^2 \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}}) \cos^2 \theta \sin \theta e^{-2\frac{r^2}{w^2}} r \quad (\text{D.31})$$

En réutilisant la relation D.25, nous montrons que :

$$g_{\theta,r}(\eta) = 3(1 - \sqrt{\eta}) \quad (\text{D.32})$$

Calcul de la fonction $g(\eta) = g_\theta(\eta)$ si on ne tient compte que de l'inhomogénéité angulaire : Nous reprenons la relation D.20 dans laquelle nous ne conservons que la dépendance en θ :

$$g_\theta(\eta) = \frac{3}{2} \int_0^\pi d\theta \delta(\eta - \cos^2 \theta) \cos^2 \theta \sin \theta \quad (\text{D.33})$$

$$= \int_0^1 dv \delta(\eta - v^{2/3}) \quad (\text{D.34})$$

$$= \int_0^1 dw \delta(\eta - w) \frac{3}{2} \sqrt{w} \quad (\text{D.35})$$

$$= \frac{3}{2} \sqrt{\eta} \quad (\text{D.36})$$

Calcul de la fonction $g(\eta) = g_r(\eta)$ si on ne tient compte que de l'inhomogénéité spatiale du faisceau pompe : Nous reprenons là encore la relation D.20 dans laquelle nous

conservons uniquement la dépendance en r :

$$g_r(\eta) = \frac{4}{w^2} \int_0^\infty dr \, \delta(\eta - e^{-2\frac{r^2}{w^2}}) e^{-2\frac{r^2}{w^2}} r \quad (\text{D.37})$$

$$= \int_0^1 du \, \delta(\eta - u) \quad (\text{D.38})$$

$$= 1 \quad (\text{D.39})$$

Bibliographie

- [1] J. C. OWRUTSKY, M. LI, B. LOCKE, et R. M. HOCHSTRASSER, Vibrational relaxation of the CO stretch vibration in Hemoglobin-CO, Myoglobin-CO, and Protoheme-CO, *J. Phys. Chem.* **99**, 4842 (1995).
- [2] S. CHELKOWSKI, A. D. BANDRAUK, et P. B. CORKUM, Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2355 (1990).
- [3] D. MAAS, D. DUNCAN, A. V. DER MEER, W. V. DER ZANDE, et L. NOORDAM, Vibrational ladder climbing in NO by ultrashort infrared laser pulses, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 45 (1997).
- [4] D. MAAS, D. DUNCAN, R. VRIJEN, W. V. DER ZANDE, et L. NOORDAM, Vibrational ladder climbing in NO by sub picosecond frequency-chirped infrared laser pulses, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 75 (1998).
- [5] S. M. ARRIVO, T. P. DOUGHERTY, W. T. GRUBBS, et E. J. HEILWEIL, Ultrafast infrared spectroscopy of vibrational CO-stretch up-pumping and relaxation dynamics of $W(CO)_6$, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 247 (1995).
- [6] V. KLEIMAN, S. ARRIVO, J. MELINGER, et E. HEILWEIL, Controlling condensed-phase vibrational excitation with tailored infrared pulses, *Chem. Phys.* **233**, 207 (1998).
- [7] L. WINDHORN, T. WITTE, J. YESTON, D. PROCH, M. MOTZKUS, K. KOMPA, et W. FUSS, Molecular dissociation by mid-IR femtosecond pulses.
- [8] T. WITTE, T. HORNING, L. WINDHORN, D. PROCH, R. DE VIVIE-RIEDLE, M. MOTZKUS, et K. L. KOMPA, Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing, *J. Chem. Phys.* **118**, 2021 (2003).
- [9] L. WINDHORN, J. S. YESTON, T. WITTE, W. FUSS, M. MOTZKUS, D. PROCH, K.-L. KOMPA, et C. B. MOORE, Getting ahead of IVR: a demonstration of mid-infrared induced molecular dissociation on a sub-statistical time scale, *J. Chem. Phys.* **119**, 641 (2003).
- [10] M. PERUTZ, M. ROSSMAN, A. CULLIS, H. MUIRHEAD, G. WILL, et A. NORTH, Structure of Myoglobin. A three-dimensional Fourier synthesis at 2 angstrom resolution, *Nature* **185**, 422 (1960).
- [11] M. PERUTZ, M. ROSSMAN, A. CULLIS, H. MUIRHEAD, G. WILL, et A. NORTH, Structure of Haemoglobin. A three-dimensional Fourier synthesis at 5.5 angstrom resolution, *Nature* **185**, 416 (1960).

- [12] J.-L. MARTIN, *Biochimie cellulaire*, Ecole Polytechnique, 2001.
- [13] K. A. MERCHANT, W. G. NOID, D. E. THOMPSON, R. AKIYAMA, R. F. LORING, et M. D. FAYER, Structural assignments and dynamics of the a substates of MbCO: spectrally resolved vibrational echo experiments and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4 (2003).
- [14] L. ZHU, J. T. SAGE, et P. M. CHAMPION, Observation of coherent reaction dynamics in heme proteins, *Science* **266**, 629 (1994).
- [15] F. ROSCA, A. T. N. KUMAR, D. IONASCU, T. SJODIN, A. A. DEMIDOV, et P. M. CHAMPION, Wavelength selective modulation in femtosecond pump-probe spectroscopy and its application to heme proteins, *J. Chem. Phys.* **114**, 10884 (2001).
- [16] M. H. VOS, J. LAMBRY, S. J. ROBLES, D. C. YOUVAN, J. BRETON, et J. L. MARTIN, Direct observation of vibrational coherence in bacterial reaction centers using femtosecond absorption spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88**, 8885 (1991).
- [17] M. H. VOS, F. RAPPAPORT, J.-C. LAMBRY, J. BRETON, et J.-L. MARTIN, Visualisation of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy, *Nature* **363**, 320 (1993).
- [18] U. LIEBL, G. LIPOWSKY, M. NÉGRERIE, J.-C. LAMBRY, J.-L. MARTIN, et M. H. VOS, Coherent reaction dynamics in a bacterial Cytochrome C Oxydase, *Nature* **401**, 181 (1999).
- [19] P. BUTCHER et D. COTTER, *The elements of nonlinear optics*, Cambridge studies in modern optics, Cambridge University Press, 1990.
- [20] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC, et G. GRYNBERG, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, InterEditions/Editions du CNRS, 1996.
- [21] M. JOFFRE, *Optique non-linéaire (Cours du DEA de Physique Quantique)*, Ecole Polytechnique, 2003.
- [22] T. POLACK, Spectroscopie infrarouge impulsionnelle appliquée au transfert de ligands dans les hémoprotéines, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 2003.
- [23] I. I. RABI, Space quantization in a gyrating magnetic field, *Phys. Rev.* **51**, 652 (1937).
- [24] I. I. RABI, S. MILLIMAN, P. KUSCH, et J. R. ZACHARIAS, The molecular beam resonance method for measuring nuclear magnetic moments, *Phys. Rev.* **55**, 526 (1939).
- [25] J.-L. BASDEVANT et J. DALIBARD, *Mécanique Quantique*, Ecole Polytechnique, 2001.
- [26] S. T. CUNDIFF, A. KNORR, J. FELDMANN, S. W. KOCH, et E. O. GÖBEL, Rabi flopping in semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* , 1178 (1994).
- [27] A. SCHÜLZGEN, R. BINDER, M. E. DONOVAN, M. LINDBERG, K. WUNDKE, H. M. GIBBS, G. KHITROVA, et N. PEYGHAMBARIAN, Direct observation of excitonic rabi oscillations in semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2346 (1999).
- [28] H. KAMADA, H. GOTOH, J. TEMMYO, T. TAKAGAHARA, et H. ANDO, Exciton Rabi oscillation in a single quantum dot, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246401 (2001).

- [29] H. HTOON, T. TAKAGAHARA, D. KULIK, O. BAKLENOV, J. A. L. HOLMES, et C. K. SHIH, Interplay of Rabi oscillations and quantum interference in semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 087401 (2002).
- [30] T. H. STIEVATER, X. LI, D. G. STEEL, D. GAMMON, D. S. KATZER, D. PARK, C. PIERMAROCCHI, et L. J. SHAM, Rabi oscillations of excitons in single quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 133603 (2001).
- [31] A. ZRENNER, E. BEHAM, S. STUFLER, F. FINDEIS, M. BICHLER, et G. ABSTREITER, Coherent properties of a two-level system based on a quantum-dot photodiode, *Nature* **418**, 612 (2002).
- [32] F. EICKEMEYER, M. WOERNER, A. M. WEINER, T. ELSAESSER, R. HEY, et K. H. PLOOG, Coherent nonlinear propagation of ultrafast electric field transients through intersubband resonances, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 165 (2001).
- [33] A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Dunod Ed., Paris, 1964.
- [34] M. JOFFRE, L'effet Stark optique dans les semiconducteurs, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1989.
- [35] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, et F. LALOË, *Mécanique quantique*, Hermann, Collection Enseignement des Sciences, 1973.
- [36] L. ALLEN et J. EBERLY, *Optical resonance and two-level atoms*, Wiley-Interscience Publication, 1975.
- [37] J. S. MELINGER, S. R. GANDHI, A. HARIHARAN, D. GOSWAMI, et W. S. WARREN, Adiabatic population transfer with frequency-swept laser pulses, *J. Chem. Phys.* **101**, 6439 (1994).
- [38] D. J. MAAS, C. W. RELLEA, P. ANTOINE, E. S. TOMA, et L. D. NOORDAM, Population transfer via adiabatic passage in the rubidium quantum ladder system, *Phys. Rev. A* **59**, 1374 (1999).
- [39] N. V. VITANOV, T. HALFMANN, B. W. SHORE, et K. BERGMANN, Laser-induced population transfer by adiabatic passage techniques, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).
- [40] S. ZAMITH, J. DEGERT, S. STOCK, B. DE BEAUVOIR, V. BLANCHET, M. A. BOUCHENE, et B. GIRARD, Observation of coherent transients in ultrashort chirped excitation of an undamped two-level system, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 033001 (2001).
- [41] F. BLOCH, Nuclear induction, *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
- [42] A. ABRAGAM, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford: Clarendon, 1961.
- [43] M. M. T. LOY, Observation of population inversion by optical adiabatic rapid passage, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 814 (1974).
- [44] P. BALLING, D. J. MAAS, et L. D. NOORDAM, Interference in climbing a ladder system with frequency-chirped laser pulses, *Phys. Rev. A* **50**, 4276 (1994).
- [45] B. CHATEL, J. DEGERT, S. STOCK, et B. GIRARD, Competition between sequential and direct paths in a two-photon transition, *Phys. Rev. A* **68**, 041402 (2003).

- [46] B. BROERS, H. B. V. L. V. D. HEUVELL, et L. D. NOORDAM, Efficient population transfer in a three-level ladder system by frequency-swept ultrashort laser pulses, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2062 (1992).
- [47] A. ASSION, T. BAUMERT, J. HELBING, V. SEYFRIED, et G. GERBER, Coherent control by a single phase shaped femtosecond laser pulse, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 488 (1996).
- [48] J. S. MELINGER, S. R. GANDHI, A. HARIHARAN, J. X. TULL, et W. S. WARREN, Generation of narrowband inversion with broadband laser pulses, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2000 (1992).
- [49] J. R. KUKLINSKI, U. GAUBATZ, F. T. HIOE, et K. BERGMANN, Adiabatic population transfer in a three-level system driven by delayed laser pulses, *Phys. Rev. A* **40**, 6741 (1989).
- [50] N. V. VITANOV, Analytic model of a three-state system driven by two laser pulses on two-photon resonance, *J. Phys. B* **31**, 709 (1998).
- [51] U. GAUBATZ, P. RUDECKI, S. SCHIEMANN, et K. BERGMANN, Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laserfields. A new concept and experimental results., *J. Chem. Phys.* **92**, 5363 (1990).
- [52] U. HOHENESTER, F. TROIANI, E. MOLINARI, G. PANZARINI, et C. MACCHIAVELLO, Coherent population transfer in coupled semiconductor quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1864 (2000).
- [53] E. E. AUBANEL et A. D. BANDRAUK, Rapid vibrational inversion via time gating of laser-induced avoided crossings in high-intensity photodissociation, *J. Phys. Chem.* **97**, 12620 (1993).
- [54] S. SCHIEMANN, A. KUHN, S. STEUERWALD, et K. BERGMANN, Efficient coherent population transfer in NO molecules using pulsed lasers, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3637 (1993).
- [55] B. M. GARRAWAY et K.-A. SUOMINEN, Adiabatic passage by light-induced potentials in molecules, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 932 (1998).
- [56] R. G. HULET et D. KLEPPNER, Rydberg atoms in «circular» states, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1430 (1983).
- [57] P. NUSSENZVEIG, F. BERNARDOT, M. BRUNE, J. HARE, J. M. RAIMOND, S. HAROCHE, et W. GAWLIK, Preparation of high-principal-quantum-number «circular» states of rubidium, *Phys. Rev. A* **48**, 3991 (1993).
- [58] S. GUÉRIN, Complete dissociation by chirped laser pulses designed by adiabatic Floquet analysis, *Phys. Rev. A* **56**, 1458 (1997).
- [59] V. BAGRATASHVILI, V. LETOKHOV, A. MAKAROV, et E. RYABOV, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood, 1985.
- [60] K.-H. CHEN, C.-Z. LÜ, L. A. AVILÉS, E. MAZUR, N. BLOEMBERGEN, et M. J. SHULTZ, Multiplex coherent anti-Stokes Raman spectroscopy study of infrared-multiphoton-excited OCS, *J. Chem. Phys.* **91**, 1462 (1989).

- [61] D. J. MAAS, M. J. J. VRAKKING, et L. D. NOORDAM, Rotational interference in vibrational ladder climbing in NO by chirped infrared laser pulses, *Phys. Rev. A* **60**, 1351 (1999).
- [62] M. BONN, C. HESS, et M. WOLF, The dynamics of vibrational excitations on surfaces: CO on Ru(001), *J. Chem. Phys.* **115**, 7725 (2001).
- [63] C. H. M. BONN et M. WOLF, Direct observation of vibrational energy delocalization on surfaces: CO on Ru(001), *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4341 (2000).
- [64] S. CHELKOWSKI et G. N. GIBSON, Adiabatic climbing of vibrational ladders using Raman transition with a chirped pump laser, *Phys. Rev. A* **52**, R3417 (1995).
- [65] J. FXIA, J. H. SANDERSON, W-KLIU, et D. STRICKLAND, Experimental observation of Raman chirped adiabatic rapid passage, *J. Phys. B:* **36**, L409 (2003).
- [66] D. M. VILLENEUVE, S. ASEYEV, P. DIETRICH, M. SPANNER, M. IVANOV, et P. B. CORKUM, Forced molecular rotation in an optical centrifuge, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 542 (2000).
- [67] N. V. VITANOV et B. GIRARD, Adiabatic excitation of rotational ladder by chirped laser pulses, *Phys. Rev. A* **69**, 033409 (2004).
- [68] Sites internet consacrés au laser CLIO: <http://www.lure.u-psud.fr/CLIO.HTM> et <http://www.lure.u-psud.fr/Musee/Science-ACO/lcl.htm> .
- [69] A. BONVALET, M. JOFFRE, J. L. MARTIN, et A. MIGUS, Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2907 (1995).
- [70] K. H. YANG, P. RICHARDS, et Y. SHEN, Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 320 (1971).
- [71] D. H. AUSTON, K. P. CHEUNG, et P. R. SMITH, Picosecond photoconducting hertzian dipoles, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [72] A. BONVALET, Spectroscopie infrarouge femtoseconde, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1997.
- [73] M. JOFFRE, A. BONVALET, J. L. MARTIN, et A. MIGUS, Generation and applications of mid-infrared femtosecond pulses obtained by optical rectification of 15-fs near-infrared pulses, *Springer Series in Chemical Physics, Ultrafast Phenomena X* **62**, 42 (1996).
- [74] R. A. KAINDL, D. C. SMITH, M. JOSCHKO, M. P. HASSELBECK, M. WOERNER, et T. ELSAESSER, Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88 MHz repetition rate, *Opt. Lett.* **23**, 861 (1998).
- [75] J.-P. LIKFORMAN, M. MEHENDALE, D. M. VILLENEUVE, M. JOFFRE, et P. CORKUM, Conversion of high-power 15 fs visible pulses to the mid infrared, *Opt. Lett.* **26**, 99 (2001).
- [76] K. REIMANN, R. P. SMITH, A. M. WEINER, T. ELSAESSER, et M. WOERNER, Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter, *Opt. Lett.* **28**, 471 (2003).

- [77] J. M. FRASER, I.W.CHEUNG, F. LEGARE, D. M. VILLENEUVE, J. LIFFORMAN, M. JOFFRE, et P. B. CORKUM, High-energy sub-picosecond pulse generation from 3 to 20 μm , *Appl. Phys. B* **74**, S153 (2002).
- [78] G. CERULLO et S. D. SILVESTRI, Ultrafast optical parametric amplifiers, *Review of Scientific Instrument* **74**, 1 (2003).
- [79] Programme SNLO: SNLO Nonlinear optics code available from A. V. Smith, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185-1423, <http://www.sandia.gov/imrl/XWEB1128/xxtal.html>.
- [80] Z. ZHANG, A. M. DESLAURIERS, et D. STRICKLAND, Dual-wavelength chirped-pulse amplification system, *Opt. Lett.* **25**, 581 (2000).
- [81] J. SONG, J. F. XIA, Z. ZHANG, et D. STRICKLAND, Mid-infrared pulses generated from the mixing output of an amplified, dual-wavelength Ti:Sapphire system, *Opt. Lett.* **27**, 200 (2002).
- [82] J. XIA, J. SONG, et D. STRICKLAND, Development of a dual-wavelength Ti:Sapphire multi-pass amplifier and its application to intense mid-infrared generation, *Optics Comm.* **206**, 149 (2002).
- [83] G. M. GALE, G. GALLOT, F. HACHE, et R. SANDER, Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared, *Opt. Lett.* , 1253 (1997).
- [84] S. CUSSAT-BLANC, A. IVANOV, D. LUPINSKI, et E. FREYSZ, KTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , and KNbO_3 crystals for mid-infrared femtosecond optical parametric amplifiers: analysis and comparison, *Appl. Phys. B* **70** [Suppl.], S247 (2000).
- [85] F. ROTERMUND, V. PETROV, F. NOACK, V. PASISKEVICIUS, J. HELLSTRÖM, et F. LAURELL, Efficient femtosecond traveling-wave optical parametric amplification in periodically poled KTiOPO_4 , *Opt. Lett.* **1999**, 1874 (1999).
- [86] V. PETROV et F. NOACK, Mid-infrared femtosecond optical parametric amplification in potassium niobate, *Opt. Lett.* **21**, 1576 (1996).
- [87] V. PETROV, F. ROTERMUND, et F. NOACK, Femtosecond traveling-wave optical parametric amplification in MgO:LiNbO_3 , *Applied Optics* **37**, 8504 (1998).
- [88] F. ROTERMUND et V. PETROV, Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a Cr:Forsterite regenerative amplifier, *Opt. Lett.* **25**, 746 (2000).
- [89] F. ROTERMUND, V. PETROV, F. NOACK, L. ISAENKO, A. YELISSEYEV, et S. LOBANOV, Optical parametric generation of femtosecond pulses up to 9 μm with LiInS_2 pumped at 800 nm, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2623 (2001).
- [90] F. STEIFERT, V. PETROV, et M. WOERNER, Solid-state laser system for the generation of midinfrared femtosecond pulses tunable from 3.3 to 10 μm , *Opt. Lett.* **19**, 2009 (1994).
- [91] P. HAMM, R. A. KAINDL, et J. STENGER, Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources, *Opt. Lett.* **25**, 1798 (2000).

- [92] N. DEMIRDÖVEN, M. KHALIL, O. GOLONZKA, et A. TOKMAKOFF, Dispersion compensation with optical materials for compression of intense sub-100-fs mid-infrared pulses, *Opt. Lett.* **27**, 433 (2002).
- [93] F. ROTERMUND, V. PETROV, et F. NOACK, Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4-12 μm) using HgGa_2S_4 and AgGaS_2 , *Optics Comm.* **185**, 177 (2000).
- [94] R. A. KAINDL, M. WURM, K. REIMANN, P. HAMM, A. M. WEINER, et M. WOERNER, Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm , *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 2086 (2000).
- [95] J. M. FRASER et K. C. HALL, Interferometric nonlinear mixing in multipass femtosecond optical parametric amplification, *Optics Express* **5**, 21 (1999).
- [96] T. P. DOUGHERTY et E. J. HEILWEIL, Dual-beam subpicosecond broadband infrared spectrometer, *Opt. Lett.* **19**, 129 (1994).
- [97] C. IACONIS et I. A. WALMSLEY, Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses, *Opt. Lett.* **23**, 792 (1998).
- [98] P. GRIFFITHS et J. DE HASETH, *Fourier transform infrared spectroscopy*, Chemical Analysis 83, Wiley, Intersciences, 1986.
- [99] K. NAGANUMA, K. MOGI, et H. YAMADA, General method for ultrashort light pulse chirp measurement, *IEEE Quantum Electronics*, volume = 25, pages = 1225 (1989).
- [100] A. MONMAYRANT, *Mise en forme d'impulsions femtosecondes et caractérisation complète*, Rapport de DEA, Ecole Polytechnique, 2002.
- [101] M. JOFFRE, A. BONVALET, A. MIGUS, et J.-L. MARTIN, Femtosecond diffracting Fourier-transform infrared interferometer, *Opt. Lett.* **21**, 964 (1996).
- [102] I. A. WALMSLEY et V. WONG, Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2453 (1996).
- [103] C. DORRER et M. JOFFRE, Characterization of the spectral phase of ultrashort light pulses, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (PARIS)*, 1415 (2001).
- [104] L. LEPETIT, G. CHÉRIAUX, et M. JOFFRE, Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2467 (1995).
- [105] D. N. FITTINGHOFF, J. L. BOWIE, J. N. SWEETSER, R. T. JENNINGS, M. A. KRUMBÜGEL, K. W. DELONG, R. TREBINO, et I. A. WALMSLEY, Measurement of the intensity and phase of ultraweak, ultrashort laser pulses, *Opt. Lett.* **21**, 884 (1996).
- [106] C. DORRER, Influence of the calibration of the detector on spectral interferometry, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1160 (1999).
- [107] C. DORRER, N. BELABAS, J.-P. LIKFORMAN, et M. JOFFRE, Spectral resolution and sampling issues in Fourier-transform spectral interferometry, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1795 (2000).

- [108] A. BONVALET, J. NAGLE, V. BERGER, A. MIGUS, J.-L. MARTIN, et M. JOFFRE, Femtosecond infrared emission resulting from coherent charge oscillations in quantum wells, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4392 (1996).
- [109] D. J. KANE et R. TREBINO, Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating, *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **29**, 571 (1993).
- [110] R. TREBINO, K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, J. N. SWEETSER, M. A. KRUMBÜGEL, B. A. RICHMAN, et D. J. KANE, Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
- [111] C. IACONIS et I. A. WALMSLEY, Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35**, 501 (1999).
- [112] J. PAYE, M. RAMASWAMY, J. G. FUJIMOTO, et E. P. IPPEN, Measurement of the amplitude and phase of ultrashort light pulses from spectrally resolved autocorrelation, *Opt. Lett.* **18**, 1946 (1993).
- [113] J. PAYE, How to measure the amplitude and phase of an ultrashort light pulse with an autocorrelator and a spectrometer, *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 2693 (1994).
- [114] C. DORRER, P. LONDERO, et I. A. WALMSLEY, Homodyne detection in spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction, *Opt. Lett.* **26**, 1510 (2001).
- [115] A. MONMAYRANT, M. JOFFRE, T. OKSENHENDLER, R. HERZOG, D. KAPLAN, et P. TOURNOIS, Time-domain interferometry for direct electric-field reconstruction by use of an acousto-optic programmable filter and a two-photon detector, *Opt. Lett.* **28**, 278 (2003).
- [116] B. A. RICHMAN, K. W. DELONG, et R. TREBINO, Generation and measurement of ultrashort pulses from the Stanford superconducting accelerator free-electron laser, *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* **2377**, 136 (1995).
- [117] B. A. RICHMAN, M. A. KRUMBÜGEL, et R. TREBINO, Temporal characterization of mid-IR free-electron-laser pulses by frequency-resolved optical gating, *Opt. Lett.* **22**, 721 (1997).
- [118] S. YEREMENKO, A. BALTUJSKA, F. DE HAAN, M. S. PSHENICHNIKOV, et D. A. WIERSMA, Frequency-resolved pump-probe characterization of femtosecond infrared pulses, *Opt. Lett.* **27**, 1171 (2002).
- [119] D. T. REID, P. LOZA-ALVAREZ, C. T. A. BROWN, T. BEDDARD, et W. SIBBETT, Amplitude and phase measurement of mid-infrared femtosecond pulses by using cross-correlation frequency-resolved optical gating, *Opt. Lett.* **25**, 1478 (2000).
- [120] Q. WU et X.-C. ZHANG, Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1285 (1997).

- [121] R. HUBER, A. BRODSCHELM, F. TAUSER, et A. LEITENSTORFER, Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3191 (2000).
- [122] C. VENTALON, J. M. FRASER, et M. JOFFRE, Time-domain interferometry for direct electric field reconstruction of mid-infrared femtosecond pulses, *Opt. Lett.* **28**, 1826 (2003).
- [123] C. VENTALON, J. M. FRASER, M. H. VOS, A. ALEXANDROU, J.-L. MARTIN, et M. JOFFRE, Coherent vibrational climbing in carboxy-hemoglobin, à paraître dans Proc. Natl. Acad. Sci. USA en 2004.
- [124] A. DONG et W. S. CAUGHEY, Infrared methods for study of hemoglobin reactions and structures, *Methods Enzymol.* **232**, 139 (1994).
- [125] K. A. MERCHANT, W. G. NOID, R. AKIYAMA, I. J. FINKELSTEIN, A. GOUN, B. L. MCCLAIN, R. F. LORING, et M. D. FAYER, Myoglobin-CO substate structures and dynamics: multidimensional vibrational echoes and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13804 (2003).
- [126] VOJTECHOVSKY, CHU, BERENDZEN, SWEET, et SCHLICHTING, Crystals structure of myoglobin-ligand complexes at near-atomic resolution, *Biophys. J.*, 2153 (1999).
- [127] P. MORSE, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [128] J. ROSENTHAL, Intensities of vibration rotation bands, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **21**, 281 (1935).
- [129] H. HEAPS et G. HERZBERG, Intensity distribution in the rotation-vibration spectrum of the OH molecule, *Z. Physik* **133**, 48 (1952).
- [130] M. LIM, T. A. JACKSON, et P. A. ANFINRUD, Mid-infrared vibrational spectrum of CO after photodissociation from heme: evidence for a ligand docking site in the heme pocket of hemoglobin and myoglobin, *J. Chem. Phys.* **102**, 4355 (1995).
- [131] S. A. RUDOLPH et S. J. GILL, A calorimetric study of the Bohr effect for the reaction of human hemoglobin with carbon monoxide, *Biochemistry* **13**, 2451 (1974).
- [132] F. C. MILLS, G. K. ACKERSG, H. T. GAUD, et S. J. GILL, Thermodynamic studies on ligand binding and subunit association of human hemoglobin, *J. Biol. Chem.* **254**, 2875 (1978).
- [133] C. ROVIRA, The structure and dynamics of the Fe-CO bond in myoglobin, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S1809 (2003).
- [134] D. MILLER, Communication privée.
- [135] J. T. FOURKAS, H. KAWASHIMA, et K. A. NELSON, Theory of nonlinear optical experiments with harmonic oscillators, *J. Chem. Phys.* **103**, 4393 (1995).
- [136] M. LIM, P. HAMM, et R. M. HOCHSTRASSER, Protein fluctuations are sensed by stimulated infrared echoes of the vibrations of carbon monoxide and azide probes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 15315 (1998).

- [137] M. M. WEFERS et K. A. NELSON, Programmable phase and amplitude femtosecond pulse shaping, *Opt. Lett.* **18**, 2032 (1993).
- [138] A. M. WEINER, Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators, *Rev. Sci. Instr.* **71**, 1929 (2000).
- [139] C. W. HILLEGAS, J. X. TULL, D. GOSWAMI, D. STRICKLAND, et W. S. WARREN, Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses, *Opt. Lett.* **19**, 737 (1994).
- [140] F. VERLUISE, V. LAUDE, Z. CHENG, C. SPIELMANN, et P. TOURNOIS, Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping, *Opt. Lett.* **25**, 575 (2000).
- [141] <http://www.fastlite.com/new/> .
- [142] T. WITTE, D. ZEIDLER, D. PROCH, K. L. KOMPA, et M. MOTZKUS, Programmable amplitude- and phase-modulated femtosecond laser pulses in the mid-infrared, *Opt. Lett.* **27**, 131 (2002).
- [143] H.-S. TAN, E. SCHREIBER, et W. S. WARREN, High-resolution indirect pulse shaping by parametric transfer, *Opt. Lett.* **27**, 439 (2002).
- [144] N. BELABAS, J.-P. LIKFORMAN, L. CANIONI, B. BOUSQUET, et M. JOFFRE, Coherent broadband pulse shaping in the mid infrared, *Opt. Lett.* **26**, 743 (2001).
- [145] N. BELABAS, Spectroscopie femtoseconde cohérente bidimensionnelle dans l'infrarouge, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 2002.
- [146] F. EICKEMEYER, R. A. KAINDL, M. WOERNER, T. ELSAESSER, et A. M. WEINER, Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range, *Opt. Lett.* **25**, 1472 (2000).
- [147] D. ZEIDLER, T. WITTE, D. PROCH, et M. MOTZKUS, Optical parametric amplification of a shaped white-light continuum, *Opt. Lett.* **26**, 1921 (2001).
- [148] D. ZEIDLER, T. WITTE, D. PROCH, et M. MOTZKUS, Amplification of tailored white-light continuum, *Appl. Phys. B* **74**, S51 (2002).
- [149] T. WITTE, K. KOMPA, et M. MOTZKUS, Femtosecond pulse shaping in the mid infrared by difference-frequency mixing, *Appl. Phys. B* **76**, 467 (2003).
- [150] H.-S. TAN et W. S. WARREN, Mid infrared pulse shaping by optical parametric amplification and its application to optical free induction decay measurement, *Optics Express* **11**, 1021 (2003).

Vibrational climbing in hemoproteins by use of intense negatively chirped infrared pulses

Understanding the details of biochemical reactions which take place inside proteins is a central goal of molecular biology. In this work, we are interested in the first steps of such reactions, which occur on a time scale of a few hundreds of femtoseconds. The typical approach consists of using ultrashort pulses in the visible or UV range to excite the molecule to an upper electronic state, which rapidly triggers the reaction with high efficiency. In this work, we have studied another way to excite proteins: namely, by using infrared pulses to deposit energy directly in the vibration of the molecule. In theory, this technique allows one to explore the protein potential surface far from the harmonic region, and even to approach the transition state of the reaction catalysed by the protein. To maximise the energy transferred to the molecule, we used intense and negatively chirped infrared pulses, which allows efficient climbing of the vibrational energy ladder.

In a first step, I generated intense infrared pulses whose energy is several microjoules and whose spectral width is roughly 170 cm^{-1} . We then characterized these pulses using several methods: in particular, we measured their spectral phase using time-domain HOT SPIDER, resulting in the first self-referenced spectral phase measurement for infrared pulses centred around $10\text{ }\mu\text{m}$.

In a second step, we used these infrared pulses to excite the vibration of a CO molecule bound to myoglobin and hemoglobin. In the latter case, we demonstrated vibrational climbing of the CO molecule up to the 7th step of the ladder, thus realising the first vibrational climbing experiment in a biological molecule, or more generally in a macromolecule. This technique gave new spectroscopic insight into carboxy-hemoglobin, such as the position and width of the absorption lines, the excited states lifetimes, and the presence of a significant electrical anharmonicity.

Key words

Femtosecond pulses	Vibrational excitation
Non-linear optics	Hemoproteins (Myoglobin et Hemoglobin)
Mid-infrared	Pump-probe experiment
Infrared spectroscopy	Interferometry
Coherent control	Spectral phase measurement

Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines à l'aide d'impulsions infrarouges intenses à dérive de fréquence

La compréhension des réactions biochimiques qui se déroulent au sein des protéines est un enjeu fondamental de la biologie actuelle. Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés aux premières étapes de ces réactions, qui se produisent à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Traditionnellement, l'étude de ces premières étapes se fait à l'aide d'impulsions ultracourtes dans le domaine visible ou ultraviolet : ces impulsions font passer la molécule sur un état électronique excité, ce qui permet de déclencher la réaction étudiée de manière ultrarapide et très efficace. Dans ce travail, nous avons exploré une nouvelle voie d'excitation des molécules biologiques : nous avons utilisé des impulsions infrarouges, de manière à placer l'énergie directement dans les vibrations de la molécule. Cette technique permet théoriquement d'explorer la surface de potentiel de la protéine loin de sa région harmonique, et même d'approcher l'état de transition de la réaction catalysée par la protéine. Pour communiquer le plus d'énergie possible à la molécule, nous avons utilisé des impulsions infrarouges intenses et à dérive de fréquence qui permettent de gravir efficacement l'échelle vibrationnelle considérée.

Dans une première étape, nous avons engendré des impulsions infrarouges intenses dont l'énergie est de quelques microjoules et le spectre s'étend sur 170 cm^{-1} environ. Nous avons ensuite caractérisé ces impulsions par diverses méthodes : nous avons notamment mesuré leur phase spectrale au moyen d'une technique HOT SPIDER, ce qui constitue la première mesure de phase spectrale autoréférencée pour des impulsions centrées autour de $10\text{ }\mu\text{m}$.

Dans une seconde étape, nous avons utilisé ces impulsions infrarouges pour exciter la vibration d'une molécule de CO liée à la myoglobine, puis à l'hémoglobine. Dans ce dernier cas, nous avons démontré l'ascension vibrationnelle de la molécule de CO jusqu'au 7ème niveau excité : nous avons ainsi réalisé la première expérience d'ascension vibrationnelle dans une molécule biologique ou plus généralement dans une macromolécule. Cette technique d'excitation nous a permis d'obtenir des données spectroscopiques nouvelles sur la carboxy-hémoglobine telles que la position et la largeur des raies d'absorption des différentes transitions vibrationnelles, les temps de vie des niveaux excités ainsi que la présence d'une anharmonicité électrique importante.

Mots-clefs

Impulsions femtosecondes	Excitation vibrationnelle
Optique non-linéaire	Hémoprotéines (Myoglobine et Hémoglobine)
Infrarouge moyen	Expériences pompe-sonde
Spectroscopie infrarouge	Interférométrie
Contrôle cohérent	Mesure de phase spectrale