



HAL
open science

Spectroscopie femtoseconde cohérente bidimensionnelle dans l'infrarouge

Nadia Belabas

► **To cite this version:**

Nadia Belabas. Spectroscopie femtoseconde cohérente bidimensionnelle dans l'infrarouge. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Ecole Polytechnique X, 2002. Français. NNT : . tel-00007455

HAL Id: tel-00007455

<https://pastel.hal.science/tel-00007455>

Submitted on 19 Nov 2004

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.



Inserm



THESE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité :

Physique Quantique

par

Nadia BELABAS

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Sujet :

**SPECTROSCOPIE FEMTOSECONDE
COHERENTE BIDIMENSIONNELLE DANS
L'INFRAROUGE**

soutenue le 19 novembre 2002 devant le jury composé de

| | |
|------------------|--------------------|
| MM. Claude FABRE | Président |
| Eric FREYSZ | Rapporteur |
| Bertrand GIRARD | Rapporteur |
| Manuel JOFFRE | Directeur de thèse |
| David JONAS | |
| Arnold MIGUS | |



Inserm



THESE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité :

Physique Quantique

par

Nadia BELABAS

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Sujet :

**SPECTROSCOPIE FEMTOSECONDE
COHERENTE BIDIMENSIONNELLE DANS
L'INFRAROUGE**

soutenue le 19 novembre 2002 devant le jury composé de

| | |
|------------------|--------------------|
| MM. Claude FABRE | Président |
| Eric FREYSZ | Rapporteur |
| Bertrand GIRARD | Rapporteur |
| Manuel JOFFRE | Directeur de thèse |
| David JONAS | |
| Arnold MIGUS | |

*Day after day, day after day,
We stuck, nor breath nor motion;
As idle as a painted ship
Upon a painted ocean.*

Samuel Taylor Coleridge
The Rime of the Ancient Mariner

*The dolphin wheels, the sea-cow snorts,
And unseen mermaids' pearly song
Comes bubbling up, the weeds among.
Fling broad the sail, dip deep the oar:
To sea, to sea! The calm is o'er.*

*To sea, to sea! our wide-winged bark
Shall billowy cleave its sunny way,
And with its shadow, fleet and dark,
Break the caved Tritons' azure day,
Like mighty eagle soaring light
O'er antelopes on Alpine height.
The anchor heaves, the ship swings free,
The sails swell full. To sea, to sea!*

Thomas Lovell Beddoes
To Sea! To Sea!

*ONE night came on a hurricane,
The sea was mountains rolling,
When Barney Buntline turned his quid,
And said to Billy Bowling:
A strong nor-wester's blowing, Bill;
Hark! don't ye hear it roar, now?
Lord help 'em, how I pities them
Unhappy folks on shore now!*

Charles Dibdin
The Sailor's Consolation

Merci, merci, merci . . .

Ce travail a été successivement effectué au Laboratoire d'Optique Appliquée et au Laboratoire d'Optique et Biosciences. Je remercie Danièle Hulin et Jean-Louis Martin de m'avoir accueillie dans d'excellentes conditions dans leurs laboratoires respectifs. Je suis particulièrement reconnaissante à Jean-Louis Martin pour son enthousiasme et son soutien de tous les instants. Je suis heureuse de m'être trouvée membre de l'équipage pour le début de l'aventure LOB, des séminaires du jeudi aux périples insulaires.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Claude Fabre, Eric Freysz, Bertrand Girard, David Jonas et Arnold Migus pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury. Merci à Eric Freysz et Bertrand Girard d'avoir de surcroît accepté la lourde tâche de rapporteur.

Je remercie ma bonne étoile d'avoir placé ce travail sous la direction de Manuel Joffre. Sa patience, sa qualité d'écoute et sa disponibilité ont su garder le navire de bien des tempêtes. Il a discerné à l'horizon une belle île à atteindre. Son sens étonnant et sûr de la navigation scientifique a guidé sans cesse ce voyage jusqu'à destination, faisant fi des brouillards, des écueils et des fantômes trompeurs. Merci, merci, merci Manuel.

Sans GPS ou sextant, sans longue-vue (ou jumelles . . .) pas de voyage! Toute ma gratitude donc à Xavier Solinas qui a construit pour nous mille ingénieuses électroniques sans lesquelles assurément nous aurions perdu la route. Pour les belles et astucieuses pièces mécaniques qui ont donné à l'esquif-manip son allure de fier bâtiment, je remercie Jean-Lou Charles, Daniel Milly et Marcel Bierry. Mercis particuliers à Marcel Bierry pour avoir de plus réalisé avec diligence, dextérité (et style!) une belle coque verte au vaisseau-manip pour le protéger des vents mauvais.

Merci à Jean-Pierre Likforman et Adeline Bonvalet qui ont bien voulu venir avec moi sur le pont tirer des bouts dans les jours de tourmente! Je tiens tout spécialement à remercier Adeline Bonvalet pour avoir d'un œil serein surveillé la lueur rouge de notre phare-oscillateur et pour avoir construit d'un tour de main expert le bateau-dans-la-bouteille qu'est le *Chideuportatif*.

Je suis très reconnaissante à Antigoni Alexandrou, Adeline Bonvalet, James Fraser, Ma Maman et Thomas Polack pour leur lecture attentive, critique et/ou orthographique de ce tapuscrit-journal de bord. J'y ajoute de vifs remerciements à James et Thomas pour nos longues et stimulantes discussions scientifiques.

. . .

...

A tous les vaillants marins, les charmantes sirènes, les mouettes moqueuses, les dauphins joueurs et autres poissons volants et multicolores qui ont accompagné la traversée avec gentillesse, bonne humeur, l'enrichissant de thés partagés, de conseils utiles pour la thèse ou le monitorat et de précieuses discussions et explications scientifiques (et même, pour les plus généreux/inconscients, de prêts tangibles de matériel!) grands mercis! Mercis donc à Antigoni Alexandrou, Wafa Amir, Emmanuel Beaurepaire, Adeline Bonvalet, Bruno Bousquet, André Campos, Lionel Canioni, Arnaud Chiron, Gilles Chériaux, Christophe Dorrer, James Fraser, Guy Guelachvili, Guilhem Gallot, François Hache, Claude Hamel, Laure Lachapelle, Jean-Christophe Lambry, Ursula Liebl, Jean-Pierre Likformann, Gérard Lipowski, Antonello De Martino, Jean-Louis Martin, Hugues Mesnil, Antoine Monmayrant, Julien Nagle, Michel Négrerie, Alain Paris, Emmanuel Péronne, Françoise Pétrequin, Eric Pilet, Thomas Polack, Martin-Pierre Sauviat, Marie-Claire Schanne-Klein, Anny Slama-Schwok, Cathie Ventalon, Marten Vos et Noëlle Yamada. Je distingue affectueusement mes plus proches compagnons de galère : Manu, Thomas, Cathie et Wafa et les bienveillantes vigies Adeline et Tigoni.

A tous et à chacun, merci, merci, merci . . .

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Introduction | v |
| Notations, conventions et franglais | vii |
| 1 Spectroscopies multidimensionnelles | 1 |
| 1.1 Qu'est-ce que la spectroscopie multidimensionnelle? | 3 |
| 1.1.1 Réponse non linéaire: $\chi^{(n)}$ | 3 |
| 1.1.2 Réponse effective $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ | 10 |
| 1.1.3 Spectroscopie multidimensionnelle: définition | 15 |
| 1.1.4 Spectroscopie multidimensionnelle: en pratique | 18 |
| 1.1.5 Résonance Magnétique Nucléaire | 23 |
| 1.2 Petit catalogue | 26 |
| 1.2.1 Classifications | 26 |
| 1.2.2 $\chi^{(2)}$ | 28 |
| 1.2.3 $\chi^{(3)}$ | 28 |
| 1.2.4 $\chi^{(5)}$ | 30 |
| 1.3 Que lit-on sur une carte de $\Xi^{(n)}$? | 33 |
| 1.3.1 Couplages | 33 |
| 1.3.2 Inhomogénéités | 37 |
| 1.3.3 Qu'y a-t-il dans la phase d'un $\chi^{(n)}$? | 37 |
| 1.4 Les multidimensionnelles qui s'ignorent | 39 |
| 1.4.1 Lien entre le contrôle cohérent et le bidimensionnel | 39 |
| 1.4.2 Une carte FROG... | 40 |
| 1.5 Spectroscopie visible-infrarouge à deux dimensions spectrales | 42 |
| 1.5.1 Émission infrarouge unidimensionnelle | 42 |
| 1.5.2 Spectroscopie visible/infrarouge bidimensionnelle | 46 |
| 2 Mise en œuvre expérimentale | 49 |
| 2.1 Sources | 52 |
| 2.1.1 Source femtoseconde à 800 nm | 52 |
| 2.1.2 Source large-bande dans l'infrarouge moyen | 53 |
| 2.1.3 Diodes laser, He-Ne | 63 |
| 2.2 Stabilisation interférométrique, méthode analogique | 65 |
| 2.2.1 Position du problème et travaux précédents | 65 |
| 2.2.2 Verrouillage en phase de deux impulsions | 68 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.2.3 | Contrôle du délai variable entre deux impulsions visibles | 72 |
| 2.2.4 | Caractérisation et applications du système de stabilisation | 78 |
| 2.2.5 | Contrôle passif pour l'interféromètre infrarouge | 85 |
| 2.3 | Stabilisation interférométrique, méthode numérique | 92 |
| 2.3.1 | DSP | 92 |
| 2.3.2 | Démonstration expérimentale | 92 |
| 2.3.3 | Avantages de l'asservissement numérique | 97 |
| 2.4 | <i>Chideuportatif</i> | 98 |
| 2.4.1 | Améliorations de la séquence de deux impulsions | 98 |
| 2.4.2 | En pratique | 98 |
| 2.5 | Isoler un terme croisé | 102 |
| 2.5.1 | Position du problème en spectroscopie multidimensionnelle | 102 |
| 2.5.2 | Par le calcul | 102 |
| 2.5.3 | Expérimentalement | 102 |
| 3 | Résultats | 109 |
| 3.1 | Mise en forme d'impulsions dans l'infrarouge moyen | 110 |
| 3.1.1 | Pourquoi mettre en forme l'infrarouge? | 110 |
| 3.1.2 | Stratégie adoptée | 111 |
| 3.1.3 | Résultats | 115 |
| 3.1.4 | Conclusion | 125 |
| 3.2 | Spectroscopie visible-IR à deux dimensions spectrales | 127 |
| 3.2.1 | Notations et théorie | 128 |
| 3.2.2 | Montage expérimental | 130 |
| 3.2.3 | Réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ pour AgGaS ₂ | 131 |
| 3.2.4 | Résultats dans AgGaS ₂ | 136 |
| 3.2.5 | Conclusion et perspectives | 142 |
| 3.3 | Résultats dans des échantillons semi-conducteurs | 147 |
| 3.3.1 | Mise en œuvre expérimentale | 147 |
| 3.3.2 | GaAs | 151 |
| 3.3.3 | Structure à puits quantiques | 156 |
| | Conclusion et perspectives | 165 |
| A | Autocorrélation interférométrique par différence de fréquences | 167 |
| A.1 | Calcul général | 167 |
| A.2 | Applications | 168 |
| A.2.1 | $\mathbf{E}_0(\mathbf{t} + \mathbf{T})$ et $\mathbf{E}_1(\mathbf{t})$ sont deux répliques du même champ. | 168 |
| A.2.2 | Application à la mesure de l'amplitude de $\Xi^{(2)}$ | 168 |
| B | Échantillonnage | 169 |
| B.1 | Nyquist? | 169 |
| B.2 | Critère de Nyquist pour $S(\omega)$ optique | 170 |
| B.3 | Choix expérimental et simulation | 174 |

| | |
|--|------------|
| C De l'utilisation de systèmes de mise en forme d'impulsions pour la spectroscopie multidimensionnelle | 177 |
| C.1 Avantages et limitations des techniques classiques de mise en forme d'impulsions dans le domaine visible | 177 |
| C.2 Intérêt pour la spectroscopie multidimensionnelle | 179 |
| C.3 Comment mettre un Dazzler sur un oscillateur? | 179 |

Introduction

Toute spectroscopie tente de donner une image structurale, énergétique ou dynamique d'un échantillon à partir de sa réponse à une excitation optique, terahertz ou radiofréquence. Dans le domaine de la spectroscopie optique comme dans celui, à maints égards précurseur, de la résonance magnétique nucléaire, des données expérimentales unidimensionnelles fournissent souvent une image ambiguë des systèmes complexes étudiés. Ainsi, l'analyse d'un simple spectre d'absorption ou de la décroissance temporelle d'une émission en fonction d'une seule variable, temporelle ou spectrale, laisse le champ à de multiples interprétations quant aux processus microscopiques à l'œuvre.

La première proposition de l'utilisation de dimensions additionnelles pour l'acquisition et l'interprétation de signaux spectroscopiques date de 1971 [1] et a donné lieu à une véritable révolution dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire (RMN). Dès la première démonstration expérimentale [2], R. Ernst et ses collaborateurs signalaient l'intérêt de l'extension au domaine optique, et en particulier infrarouge, des techniques multidimensionnelles qui font aujourd'hui de la RMN un outil à la précision fascinante pour la détermination de structures moléculaires.

La spectroscopie multidimensionnelle a néanmoins dû attendre que l'optique se dote d'impulsions excitatrices et d'outils de caractérisation du signal équivalents à ceux de la RMN pour être démontrée pour la première fois dans le domaine optique [3]. La spectroscopie multidimensionnelle optique possède cependant de nombreux atouts pour se distinguer de son grand frère conceptuel du domaine radiofréquence: le contrôle de plus en plus précis de séquences d'impulsions dont les longueurs d'onde permettent d'interroger directement les degrés de libertés électroniques ou vibrationnels des systèmes étudiés, le travail à une échelle de temps femtoseconde, plus rapide que tous les processus étudiés, les petites longueurs d'onde qui permettent une grande souplesse d'utilisation, . . .

Les systèmes étudiés à ce jour comprennent des cristaux non-linéaires, des couplages inter et intramoléculaires dans des molécules organiques en solution, les structures secondaires et tertiaires de petits peptides en solution.

Ce travail présente la première démonstration de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge. Cette technique permet de cartographier l'émission infrarouge d'un échantillon suivant deux dimensions spectrales: l'une dans l'infrarouge moyen, l'autre dans le domaine visible des transitions électroniques. La carte obtenue permet de corrélérer des spectres infrarouges et des spectres Raman vibrationnels au niveau microscopique et au plus bas ordre

de non-linéarité. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de molécules ou de nanostructures semiconductrices.

Ce travail s'inspire d'une part des expériences de génération [4] et de contrôle cohérent [5] réalisées dans le domaine terahertz et d'autre part des techniques de résonance magnétique nucléaire à deux dimensions [6]. Il a évidemment grandement bénéficié des prolongements dans le domaine optique que ces deux thématiques ont reçus dans les travaux de thèse d'Adeline Bonvalet [7] et de Laurent Lepetit [8] respectivement.

De même que la spectroscopie par transformée de Fourier est une expérience de spectroscopie linéaire qui permet de mesurer un spectre d'absorption unidimensionnel, la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier, dont notre expérience est un exemple, donne accès à la réponse non-linéaire à plusieurs dimensions spectrales du système étudié. L'utilisation de transformées de Fourier et de variables dans le domaine temporel pour cette mesure d'une fonction de réponse multidimensionnelle est déjà largement répandue en résonance magnétique nucléaire [6].

Finalement, le dépliement des données expérimentales de spectroscopie optique suivant plusieurs dimensions, initialement proposé pour dissiper des ambiguïtés dans l'interprétation de l'émission de systèmes complexes en solution et en particulier des inhomogénéités [9], constitue en fait une mesure complète de la fonction de réponse du système à une excitation lumineuse.

- Le **chapitre 1** est un tour d'horizon de la catégorie particulière de spectroscopie non-linéaire que constitue la spectroscopie multidimensionnelle. Nous y exposons en outre les spécificités de la spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge que nous avons développée et son intérêt pour des systèmes de semi-conducteurs ou des molécules biologiques.
- Le **chapitre 2** présente le matériel et les méthodes expérimentales utilisés, en les mettant en relation avec notre but expérimental : la spectroscopie bidimensionnelle dans l'infrarouge.
- Le **chapitre 3** développe les résultats expérimentaux en mettant en application les différents éléments clefs détaillés dans le chapitre 2. En particulier, l'utilisation d'impulsions verrouillées en phase a permis une démonstration de façonnage indirect d'impulsions dans l'infrarouge moyen. Nous y développons également une démonstration de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge.
- L'**annexe A** présente le détail du calcul d'un signal d'autocorrélation interférométrique par différence de fréquences.
- L'**annexe B** discute de l'échantillonnage d'un signal optique.
- L'**annexe C** s'intéresse aux systèmes de mise en forme d'impulsions

Notations, conventions et franglais

Les notations mathématiques choisies pour toute la suite sont précisées ci-dessous.

- Pour une grandeur A dépendant du temps, $A(t)$ ou $A(\omega)$ sans surcharge de notations désignent $A(t)$ ou sa transformée de Fourier (\mathcal{F}_t) :

$$A(\omega) = \mathcal{F}_t [A(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} A(t) \exp(i\omega t) dt$$

$$A(t) = \mathcal{F}_t^{-1} [A(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi}$$

- *c.c.* désigne le terme complexe conjugué de celui qui précède immédiatement.

$$\underbrace{\mathcal{F}_t[A^*(t)]}_{c.c.} = A^*(-\omega)$$

d'où la notation *c.c.*($-\omega$).

- Les intégrales \int dont les bornes ne sont pas précisées s'entendent de $-\infty$ à $+\infty$.
- \otimes désigne le produit de convolution

$$[f \otimes g](t) = \int dt' f(t')g(t - t')$$

- $x \mapsto \text{signe}(x)$ est la fonction signe qui vaut $+1$ pour $x > 0$, -1 pour $x < 0$;
- $x \mapsto \delta(x)$ est la distribution de Dirac ;
- δ_{ij} est le symbole de Kroenecker ;
- $x \mapsto \Theta(x)$ est la fonction de Heaviside.

Pour les grandeurs physiques :

- c est la célérité de la lumière ;
- ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide ;

- $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0^2 c^2}$;
- E le champ électrique réel ;
- \mathcal{E} le champ complexe (ou analytique) associé, défini de tel sorte que

$$E(t) = \text{Re}(\mathcal{E}(t))$$

A titre d'exemple pour un champ monochromatique à la fréquence ω_0 :

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \cos(\omega_0 t) & \mathcal{E}(t) &= E_0 e^{-i\omega_0 t} \\ E(\omega) &= 2\pi E_0 \frac{\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)}{2} & \mathcal{E}(\omega) &= 2\pi E_0 \delta(\omega - \omega_0) \end{aligned}$$

- $\varphi(\omega)$ la phase spectrale d'un champ électrique ;
- $\phi(t)$ sa phase temporelle ;
- \vec{k}_i le vecteur d'onde associé au champ E_i (i=s, vecteur d'onde du champ signal détecté) ;
- n un indice de phase $n = \frac{c}{\text{vitesse de phase}}$;
- n_E l'indice de phase associé à un champ E ;
- $n_g = n - \omega \frac{\partial n}{\partial \omega} = n - \lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda}$ un indice de groupe $n_g = \frac{c}{\text{vitesse de groupe}} = c \frac{\partial k}{\partial \omega}$;
- $\boldsymbol{\mu}$ l'opérateur dipôle électrique, $\boldsymbol{\mu} = \sum_i \mathbf{r}_i q_i$ et on note $\mu_{ij} = \langle i | \boldsymbol{\mu} | j \rangle$ un élément de matrice dipolaire électrique ;
- E_{exc} un champ incident, dit exciteur, sur un échantillon non-linéaire ;
- P ($P^{(n)}$) la polarisation (d'ordre n suivant les puissances du champ électrique exciteur) induite dans un échantillon ;
- $E_{s,\tau_i}^{(2)}$ est le champ signal émis par un échantillon non-linéaire suite à une excitation par une séquence d'impulsions caractérisée par une série de délais $\{\tau_i\}$;
- $\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est un élément du tenseur susceptibilité diélectrique d'ordre n (voir page 6). ω_1 y désigne la fréquence de l'émission non-linéaire ;
- $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est la réponse non-linéaire macroscopique effective d'un matériau, définie par l'équation 1.28 ;
- $\Xi_p^{(n)}$ est une projection sur $p > 1$ axes spectraux de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ suivant l'équation 1.47 ;
- $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ est la réponse non-linéaire effective pour un processus de différence de fréquences (voir calcul page 11).

La figure 1 précise les domaines spectraux utilisés dans ce travail.

Enfin, on appelle :

- *homodyne*, la technique qui consiste à mélanger un signal à un oscillateur local connu pour une détection plus sensible et complète ;
- *fréquence*, la grandeur ω que l'on exprime en Hz s'il s'agit de la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ et en s^{-1} s'il s'agit de la pulsation ;
- *chirpée*, une impulsion à dérive de fréquence ;
- *chirp*, la dérive de fréquence correspondante liée à $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2} |_{\omega_0}$ dans le développement de la phase spectrale suivant la fréquence ;

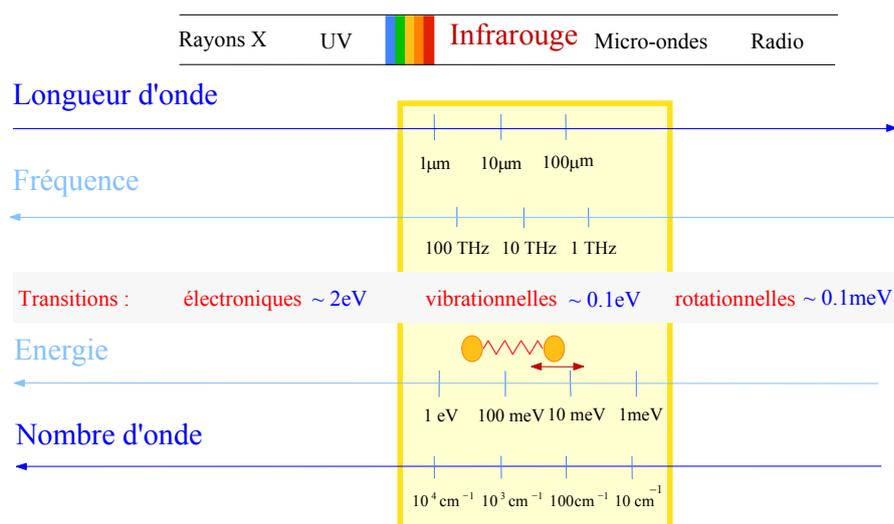


FIG. 1 – Domaines spectraux associés aux différentes transitions moléculaires. Dans ce travail, on appelle «infrarouge» ou «infrarouge moyen» le domaine de longueur d'onde autour de $10\mu\text{m}$ et domaine «visible» ou «optique» le domaine spectrale associé à la courbe de gain des cristaux de Saphir dopés au Titane (Ti:Sa): $750\text{-}950\text{ nm}$. «terahertz» désigne le domaine de l'infrarouge lointain : $1\text{-}3\text{ THz}$.

– PZT, une cale piézoélectrique.

Les indices associés aux processus non-linéaires sont en franglais :

- OR pour redressement optique (*optical rectification*);
- SHG pour génération de seconde harmonique (*second harmonic generation*);
- SFG pour un processus de somme de fréquences (*sum frequency generation*);
- DFM pour un processus de différence de fréquences (*difference frequency mixing*).

Les figures originales sont en couleurs. Tous les schémas devraient être lisibles en noir et blanc, il peut cependant être plus agréable de les voir tels qu'ils ont été conçus à l'adresse <http://www.lob.polytechnique.fr/theses/belabas.pdf>.

Chapitre 1

Spectroscopies multidimensionnelles

Les techniques de spectroscopie optique permettent d'acquérir des connaissances sur la matière grâce à la détection des champs électriques qui sont rayonnés par les dipôles oscillants mis en mouvement dans l'échantillon par un champ incident E (figure 1.1).

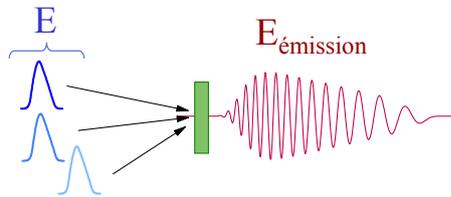


FIG. 1.1 – Une mesure de spectroscopie optique est une mesure de l'émission d'un échantillon après une excitation optique E bien contrôlée.

Pour des intensités incidentes suffisamment basses, l'émission de l'échantillon peut être développée suivant les puissances croissantes de E . La fonction de réponse du matériau étudié est donc entièrement décrite par l'ensemble des susceptibilités diélectriques $\{\chi^{(n)}, n \in \mathbf{N}\}$, tenseurs de rang $n + 1$, qui interviennent dans ce développement. Pour l'ensemble de ce travail et donc pour chacun des systèmes discutés ici, nous nous plaçons dans ce régime perturbatif¹.

Une expérience de spectroscopie multidimensionnelle à l'ordre n est une mesure complète de $\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$, fonction à valeur complexe de n variables spectrales. En ce sens, la spectroscopie multidimensionnelle constitue l'expérience de spectroscopie non-linéaire «ul-time» puisqu'elle contient en quelque sorte toutes les autres.

La spectroscopie multidimensionnelle permet donc la mesure complète de la fonction de réponse d'un échantillon. Les cartes de $\chi^{(n)}$ obtenues contiennent une grande richesse d'informations et peuvent être directement reliées à des caractéristiques fondamentales du système étudié. Les couplages, les inhomogénéités y apparaissent de façon tout à fait intuitive. Des phénomènes ou des propriétés structurales aussi variés que la structure de bandes de

1. caractérisé formellement par l'équation 1.2 dans la suite du texte

nanostructures de semi-conducteurs, la dynamique des transferts de charges d'un polymère ou la conformation tridimensionnelle de petits peptides peuvent ainsi être élucidés.

- La section **1.1** présente une approche plus formelle de la fonction de réponse et de la spectroscopie multidimensionnelle.
- La section **1.2** fournit un catalogue, ordonné suivant leur ordre de non-linéarité n , des expériences de spectroscopie possibles. Nous y exposons brièvement les spécificités et applications de chacune.
- La section **1.3** est illustrée d'exemples choisis dans les travaux précédents et répertoriés par la classification proposée section 1.2. Nous y développons et y illustrons le caractère intuitif et très visuel des cartes de $\chi^{(n)}$.
- La section **1.4** discute des expériences apparentées à la spectroscopie multidimensionnelle.
- La section **1.5** s'attache à décrire la spécificité de l'expérience de spectroscopie multidimensionnelle que nous proposons : la spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge. Nous y abordons en particulier les différents types d'émission infrarouge dite «unidimensionnelle» qu'il appartiendra à notre méthode d'élucider.

1.1 Qu'est-ce que la spectroscopie multidimensionnelle?

Cette section propose de définir la spectroscopie multidimensionnelle formellement par la grandeur $\Xi^{(n)}$ effectivement mesurée par une telle expérience. $\Xi^{(n)}$ ² est la réponse non-linéaire effective. Elle est, comme nous le verrons, très directement liée à $\chi^{(n)}$, susceptibilité non-linéaire d'ordre n . La deuxième partie de cette section explique comment peut se faire une telle mesure.

Tout au long de la section, des exemples et des calculs détaillés sont donnés pour le cas qui est au coeur de ce travail : un processus de différence de fréquences qui génère un champ infrarouge après une excitation visible³.

- La section **1.1.1** est consacrée à la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(n)}$.
 - Les pages 3 à 7 rappellent des notions élémentaires d'optique non-linéaire. Nous y donnons en particulier la définition de la réponse non-linéaire macroscopique d'un système donné : $\chi^{(n)}$ dans le domaine spectral, $R^{(n)}$ dans le domaine temporel. Ce sont ces réponses qui sont à l'origine du signal mesuré dans une expérience de spectroscopie non-linéaire (pompe-sonde, polarisation perturbée, écho de photons, écho *peakshift*, ...).
 - Le calcul perturbatif semi-classique des pages 7 à 9 montre que cette réponse non-linéaire contient des informations sur le système étudié inaccessibles à la spectroscopie linéaire. La spectroscopie non-linéaire peut donc seule y donner accès.
- La section 1.1.2 définit la réponse non-linéaire effectivement impliquée dans la mesure d'un champ signal (et non de la polarisation induite dont il dérive) : $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$. Le calcul détaillé dans le cas $n = 2$ (pages 11 à 14) indique dans le cas particulier d'un processus de différence de fréquences comment cette réponse est liée à la susceptibilité $\chi^{(2)}$. Ce calcul se révélera utile pour décrire tous les cas d'émissions infrarouges abordés sections 2.1.2 et 3.2.3.
- A partir des notions précisées dans la section 1.1.1, la section **1.1.3** définit la spectroscopie multidimensionnelle.
- La section **1.1.4** décrit deux méthodes, l'une dans le domaine spectral, l'autre dans le domaine temporel, pour réaliser une expérience de spectroscopie multidimensionnelle. Nous y donnons la définition de la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier page 20.
- La section **1.1.5** établit un parallèle avec la technique originelle de résonance magnétique nucléaire multidimensionnelle.

1.1.1 Réponse non linéaire : $\chi^{(n)}$

La spectroscopie cohérente impulsionnelle consiste à mesurer complètement le champ électrique émis par un système suite à son excitation par une ou plusieurs impulsions ultrabrèves. Cette mesure complète du champ émis, qui en particulier en donne la phase spectrale,

2. définie par l'équation 1.28 dans le corps du texte

3. voir par exemple page 11 ou 16

est une mesure cohérente. De cette mesure, l'expérimentateur veut déduire autant d'informations structurales et dynamiques que possible sur le système. Les temps caractéristiques d'évolution des systèmes en phase condensée étant de l'ordre de la centaine de femtosecondes, l'utilisation d'impulsions de quelques dizaines de femtosecondes permet par exemple d'étudier une nanostructure semiconductrice, un polymère ou bien une molécule d'intérêt biologique avant que son état quantique ne soit brouillé par des processus de relaxation.

Considérons dans un premier temps le système étudié d'un point de vue classique. L'illumination du système par un champ électromagnétique oscillant à des fréquences optiques (10-1000 THz) induit un mouvement oscillant des charges liées qui constituent la matière.

Spectroscopie linéaire

Pour un champ excitateur E d'intensité suffisamment basse devant les champs de liaison caractéristiques du matériau, les charges mises en mouvement oscillent à la fréquence d'excitation : la réponse du matériau est linéaire. C'est la situation représentée par la droite L de la figure 1.2. Pour cette figure, nous avons fait l'hypothèse supplémentaire que la réponse

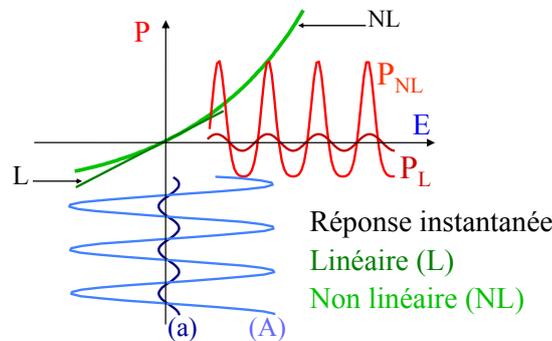


FIG. 1.2 – D'après [10]. Dans l'hypothèse d'une réponse instantanée : pour un champ électrique excitateur E de faible amplitude (a), la réponse d'un milieu diélectrique est linéaire (L) : la polarisation induite P_L par la mise en mouvement des charges a le même spectre que E . Si l'amplitude (A) de E est non négligeable devant les champs statiques internes au diélectrique, la réponse linéaire du matériau est distordue en une réponse non-linéaire (NL). Cette réponse conduit à une polarisation P_{NL} qui comporte des fréquences inédites. On remarque en particulier ici dans P_{NL} un terme à la fréquence nulle (offset).

de la matière était instantanée. Nous verrons plus tard que cette hypothèse est équivalente à supposer que la réponse du matériau est indépendante de la fréquence d'excitation. Les charges liées en mouvement constituent une assemblée de dipôles oscillants c'est-à-dire que le champ excitateur induit une polarisation macroscopique. Cette polarisation P_L , nouveau terme source pour les équations de Maxwell, rayonne un champ électromagnétique. Dans le cas d'une réponse linéaire, ce champ a les mêmes caractéristiques spectrales que le champ excitateur. Excitation, polarisation induite et champ émis oscillent aux mêmes fréquences :

$$P_L(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega). \quad (1.1)$$

Tant que l'on demeure dans le domaine linéaire, les propriétés optiques du matériau ne dépendent pas de l'intensité excitatrice. Les champs électromagnétiques incidents interagissent avec la matière mais, il n'y a pas de transfert d'énergie entre différents modes (différentes fréquences) du champ électromagnétique.

Rendons maintenant au système excité sa nature quantique. Les transitions sollicitées par une excitation linéaire telle que nous venons de la définir sont celles qui couplent le niveau fondamental $|g\rangle$ à un niveau excité $|e_i\rangle$. Le spectre du champ émis est un spectre d'absorption où les fréquences du spectre du champ excitateur à résonance sont absorbées. Comme le montre la partie gauche de la figure 1.3, le spectre transmis ne comporte que des fréquences figurant déjà dans le spectre d'excitation.

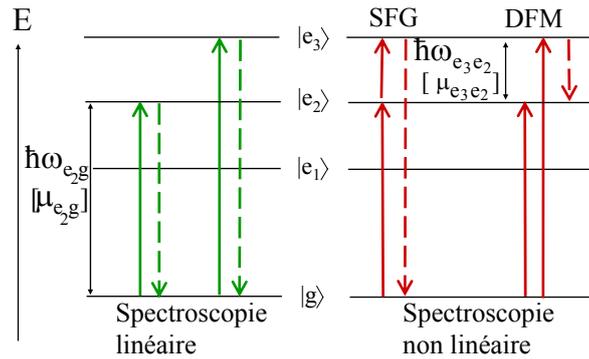


FIG. 1.3 – Transitions sondées par la spectroscopie linéaire ou la spectroscopie non-linéaire. La flèche en pointillés représente le champ émis. Pour la spectroscopie non-linéaire nous avons représenté deux exemples où le champ porteur d'information détecté est engendré par un processus non-linéaire résonnant d'ordre 2 : la somme de fréquences (SFG) ou la différence de fréquences (DFM).

Une mesure de spectroscopie linéaire correspond donc à une intensité relativement faible du champ excitateur et renseigne sur les propriétés dites linéaires du système excité : la valeur des fréquences de transition $\omega_{e_i g}$ (i.e. les niveaux d'énergie du système) et l'intensité des dipôles de transition $\mu_{e_i g}$. Ces dipôles de transition $\mu_{e_i g} = \langle e_i | \boldsymbol{\mu} | g \rangle$ caractérisent la probabilité de transition du niveau $|g\rangle$ au niveau $|e_i\rangle$ par interaction avec un champ électrique. Du point de vue de l'optique, ces valeurs caractéristiques du système sont liées aux propriétés d'absorption et à l'indice de réfraction du système étudié [10].

Spectroscopie non-linéaire

Une mesure de spectroscopie non-linéaire femtoseconde cohérente consiste quant à elle à faire l'acquisition du champ émis par le biais de la réponse non-linéaire du système excité en régime femtoseconde. Cette réponse non-linéaire est schématisée par la courbe NL figure 1.2. Du point de vue classique adopté précédemment, une telle réponse peut s'expliquer par une intensité d'excitation tellement importante que l'approximation au premier ordre qui consiste à faire des dipôles oscillants des oscillateurs harmoniques n'est plus valable. La polarisation résultante P_{totale} , toujours dans le cadre d'une réponse instantanée et en supposant de plus

que l'excitation reste suffisamment faible pour être traitée de façon perturbative, doit alors s'écrire

$$P_{\text{totale}}(t) = P_L(t) + \epsilon_0 [\chi^{(2)}E(t)^2 + \chi^{(3)}E(t)^3 + \dots + \underbrace{\chi^{(n)}E(t)^n}_{P^{(n)}(t)} + \dots] \quad (1.2)$$

Dans le cas tout à fait général où la réponse du système n'est plus instantanée mais vérifie le principe de causalité et où les propriétés dynamiques du système sont invariantes par translation dans le temps, la polarisation à l'ordre n vérifie dans le domaine temporel

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(t) \cdot \boldsymbol{\alpha} = P_{\boldsymbol{\alpha}}^{(n)}(t) &= \epsilon_0 \int dt_2 \dots \int dt_{n+1} R_{\alpha_2 \dots \alpha_{n+1}}^{(n)}(t_2, \dots, t_{n+1}) \\ &\times E_{\alpha_2}(t - t_2) \dots E_{\alpha_{n+1}}(t - t_{n+1}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

où $E_{\alpha_i} = \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha}_i$.

$R^{(n)}$ est un tenseur réel d'ordre $n + 1$ qui s'annule lorsque l'un des t_i est négatif d'après le principe de causalité. De façon à garantir son unicité, $R^{(n)}$ est choisi invariant par permutation des couples de variables muettes (α_i, t_i) ⁴. Nous avons introduit explicitement pour cette remarque de symétrie la nature tensorielle de la fonction de réponse. Dans toute la suite, comme pour les équations 1.1 et 1.2, cette nature tensorielle sera sous-entendue. Remarquons également que toutes ces équations sont écrites dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique: les dépendances spatiales de $P(t, \mathbf{r})$ et de $E(t, \mathbf{r})$ sont omises car nous avons supposé que la polarisation en un point \mathbf{r} ne dépend que du champ excitateur en ce même point. Cette approximation revient à supposer que la taille des dipôles excités par le champ E est très petite devant les longueurs d'onde qui composent le spectre de E .

La susceptibilité non-linéaire d'ordre n du système, $\chi^{(n)}$, est définie comme la transformée de Fourier de $R^{(n)}$ par rapport à ses n variables temporelles

$$\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1}) = \mathcal{F}_{t_2 \dots t_{n+1}} [R^{(n)}(t_2, \dots, t_{n+1})], \quad (1.4)$$

où par définition

$$\omega_1 = \sum_{i=2}^{n+1} \omega_i. \quad (1.5)$$

Comme nous l'avions annoncé en commentant la figure 1.2, l'équation 1.4 fait bien apparaître qu'une réponse temporelle instantanée correspond à une susceptibilité indépendante des fréquences d'excitation.

La définition 1.4 de $\chi^{(n)}$ permet d'écrire à partir de l'équation 1.3:

$$P^{(n)}(\omega) = \epsilon_0 \int \frac{d\omega_2}{2\pi} \dots \int \frac{d\omega_{n+1}}{2\pi} \chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1}) \cdot E(\omega_2) \dots E(\omega_{n+1}) 2\pi \delta(\omega - \omega_1). \quad (1.6)$$

Cette polarisation rayonne un champ à toutes les nouvelles fréquences ω_1 données par l'équation 1.5. Une réponse non-linéaire peut donc être à l'origine de toutes sortes de mécanismes: doublage de fréquences, addition de fréquences, différence de fréquences, redressement optique, amplification paramétrique, etc. L'efficacité de ces divers processus

4. le couple (α, t) étant exclus

est donnée par les valeurs prises par le tenseur de rang $n + 1$, $\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$. Réciproquement et comme on le calcule ci-dessous, cette réponse non-linéaire se déduit des caractéristiques quantiques du système, c'est-à-dire de ses dipôles de transitions μ_{ij} et de ses niveaux d'énergie, caractérisés par les fréquences de transition ω_{ij} où $i, j \in \{g, e_1, \dots, e_n, \dots\}$ (figure 1.3).

Calcul de la susceptibilité non-linéaire macroscopique $\chi^{(n)}$

Formule générale : théorie des perturbations Le principe de tout calcul [10, 11] de la réponse non-linéaire d'ordre n d'un système matériel (définie par l'équation 1.4) repose sur le calcul de

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int \frac{d\omega_2}{2\pi} \dots \int \frac{d\omega_{n+1}}{2\pi} \chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1}) \cdot E(\omega_2) \dots E(\omega_{n+1}) e^{-i\omega_1 t} \quad (1.7)$$

où $\omega_1 = \sum_{i>1} \omega_i$. $P^{(n)}$ est la polarisation d'ordre n induite par un champ excitateur E suffisamment peu intense pour que la polarisation totale induite $P_{\text{totale}}(t)$ puisse être développée de façon perturbative en puissances de E comme en 1.3:

$$P_{\text{totale}}(t) = P^{(1)}(t) + \dots + P^{(n)}(t) + \dots \quad (1.8)$$

Par définition, la polarisation macroscopique d'un échantillon comportant N systèmes polarisables par unité de volume s'écrit en fonction du moment dipolaire μ du système

$$P_{\text{totale}}(t) = N \cdot \text{Tr} [\mu \rho(t)]. \quad (1.9)$$

En développant la matrice densité $\rho(t)$ suivant les puissances du champ E

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \dots + \rho^{(n)}(t) + \dots \quad (1.10)$$

et par identification,

$$P^{(n)}(t) = N \cdot \text{Tr} [\mu \rho^{(n)}(t)]. \quad (1.11)$$

Le calcul de $\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ ou, de façon équivalente, celui de sa transformée de Fourier $R^{(n)}(t_2, \dots, t_{n+1})$ se ramène donc à celui de $\rho^{(n)}(t)$. Nous allons effectuer ce calcul en utilisant un Hamiltonien perturbé et la représentation d'interaction.

Calcul de $\rho^{(n)}(t)$ Hamiltonien : Soit

$$H = H_0 + W(t) \quad (1.12)$$

le Hamiltonien du système. H_0 est le Hamiltonien du système en l'absence de champ électrique. Ses éléments de matrice sont notés $\hbar\omega_{ij}$. $W(t)$ représente l'interaction du système avec E . Dans le cas d'un système de dimensions petites devant la longueur d'onde excitatrice, comme c'est le cas pour une molécule ou un puits quantique, l'approximation dipolaire électrique fournit

$$W(t) = -\mu \cdot E(t). \quad (1.13)$$

Évolution : L'équation pour l'évolution de l'opérateur densité s'écrit

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H, \rho(t)]. \quad (1.14)$$

En représentation d'interaction où chaque opérateur O s'écrit O_I après avoir subi la transformation unitaire

$$O_I = e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} O e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}}, \quad (1.15)$$

l'équation 1.14 s'écrit

$$i\hbar \frac{d\rho_I(t)}{dt} = [W_I, \rho_I(t)]. \quad (1.16)$$

En remplaçant $\rho(t)$ par son développement 1.10, on obtient le système d'équations :

$$i\hbar \frac{d\rho_I^{(n)}(t)}{dt} = [W_I, \rho_I^{(n-1)}(t)] \quad (1.17)$$

$\rho^{(0)}$, opérateur densité à l'équilibre et en l'absence de champ électrique s'écrit

$$\begin{aligned} \rho^{(0)} = \rho(-\infty) &= \frac{e^{-\frac{H_0}{kT}}}{\text{Tr} \left[e^{-\frac{H_0}{kT}} \right]} \\ &= \rho_I(-\infty) = \rho_I^{(0)} \end{aligned} \quad (1.18)$$

D'où la condition aux limites $\rho_I^{(n), n>0}(-\infty) = 0$, qui permet d'intégrer le système 1.17 par récurrence :

$$\rho_I^{(n)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \dots \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n+1} \left[W_I(t_2), [W_I(t_3), \dots [W_I(t_{n+1}), \rho^{(0)}] \dots] \right] \quad (1.19)$$

Solution : Finalement, d'après 1.13, 1.15 et 1.19

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) &= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \dots \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n+1} \\ &\quad \times \left[\mu_I(t_2), [\mu_I(t_3), \dots [\mu_I(t_{n+1}), \rho^{(0)}] \dots] \right] E(t_2) \dots E(t_{n+1}) e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

où dans notre approche semi-classique, on a pu sortir E , champ classique, des commutateurs.

$\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ Faisons apparaître $P^{(n)}(t)$, calculée à partir de 1.11 et 1.20 :

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) &= N \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n+1} E(t_2) \dots E(t_{n+1}) \\ &\quad \times \text{Tr} \left[\underbrace{\mu e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} [\mu_I(t_2), [\mu_I(t_3) \dots [\mu_I(t_{n+1}), \rho^{(0)}] \dots] e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}}]}_{[\mu_I(t_2-t), [\dots [\mu_I(t_{n+1}-t), \rho^{(0)}] \dots]} \right] \end{aligned} \quad (1.21)$$

où nous avons utilisé la translation dans le temps par l'opérateur d'évolution $O(\tau - t) = e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} O(\tau) e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}}$.

Faisons passer l'action des commutateurs de la droite vers la gauche⁵ en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire :

$$P^{(n)}(t) = N \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n+1} E(t_2) \dots E(t_{n+1}) \\ \times \text{Tr} \left[\rho^{(0)} [\mu_I(t_{n+1} - t), [\mu_I(t_n - t) \dots [\mu_I(t_2 - t), \mu] \dots]] \right] \quad (1.22)$$

Les changements de variables $t - t_2 \leftrightarrow t_2$ et $t_{j-1} - t_j \leftrightarrow t_j$ pour $j \geq 3$ donnent

$$P^{(n)}(t) = N \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_0^\infty dt_2 \dots \int_0^\infty dt_{n+1} E(t - t_2) \dots E(t - t_2 - t_3 \dots - t_{n+1}) \\ \times \text{Tr} \left[\rho^{(0)} [\mu_I(-t_2 - t_3 \dots - t_{n+1}), \dots [\mu_I(-t_2), \mu_I(0)] \dots] \right] \quad (1.23)$$

puisque $\mu = \mu_I(0)$. Après un changement de variables $\sum_{i=2}^j t_i \leftrightarrow t_j$ pour $2 \leq j \leq n+1$, la deuxième ligne de 1.23 permet bien de faire apparaître une fonction de réponse temporelle $\widetilde{R}^{(n)}$ du type de celle de l'équation 1.3 :

$$\widetilde{R}^{(n)}(t_2, \dots, t_{n+1}) = \frac{N}{\epsilon_0} \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \Theta(t_2) \Theta(t_3 - t_2) \dots \Theta(t_{n+1} - t_n) \\ \times \text{Tr} \left[\rho^{(0)} [\mu_I(-t_{n+1}), \dots [\mu_I(-t_2), \mu_I(0)] \dots] \right] \quad (1.24)$$

Rien ne garantit cependant que $\widetilde{R}^{(n)}$ soit bien la réponse $R^{(n)}$ qui a été choisie symétrique dans l'équation 1.3. C'est pourquoi l'expression finale de $\chi^{(n)}$

$$\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1}) = \mathbf{S} \left(\mathcal{F}_{\tau_2 \dots \tau_{n+1}} \left[\widetilde{R}^{(n)}(t_2, \dots, t_{n+1}) \right] \right) \quad (1.25)$$

s'écrit avec un opérateur de symétrisation \mathbf{S} . \mathbf{S} symétrise le tenseur de rang $n+1$ obtenu par rapport à toutes les permutations de paires (ω_i, α_i) , $i \geq 2$ (voir équation 1.3).

Couplage thermique avec un bain Le couplage avec un bain thermique, entraînant la relaxation du système, peut être modélisé en modifiant le Hamiltonien H_0 de l'équation 1.12. Pour un modèle très simple, on peut remplacer les fréquences de transition ω_{ij} par $\omega_{ij} \pm i\Gamma_{ij}$ où Γ_{ij} est un taux de relaxation. Pour ce modèle et en utilisant l'équation générale 1.25, on peut établir l'équation de $\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3)$ [10].

5. La validité de cette manipulation non triviale sous la trace se démontre aisément par récurrence sur le nombre de commutateurs.

$$\chi_{\alpha\alpha_2\alpha_3}^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) \propto \mathbf{S} \sum_{\{a,b,c\}=\{g,e_1,e_2\}} \left[\frac{\mu_{ab}^\alpha \mu_{bc}^{\alpha_2} \mu_{ca}^{\alpha_3}}{(\omega_{ba} - \omega_2 - \omega_3 - i\Gamma_{ba})(\omega_{ca} - \omega_3 - i\Gamma_{ca})} \right. \quad (1.26)$$

$$+ \frac{\mu_{ab}^{\alpha_2} \mu_{bc}^\alpha \mu_{ca}^{\alpha_3}}{(\omega_{ba} + \omega_2 + i\Gamma_{ba})(\omega_{ca} - \omega_3 - i\Gamma_{ca})}$$

$$\left. + \frac{\mu_{ab}^{\alpha_2} \mu_{bc}^{\alpha_3} \mu_{ca}^\alpha}{(\omega_{ba} + \omega_2 + i\Gamma_{ba})(\omega_{ca} + \omega_2 + \omega_3 + i\Gamma_{ca})} \right]$$

où $\mu_{ab}^{\alpha_i} = \langle a | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\alpha}_i | b \rangle$. En particulier, en un point de double résonance :

$$|\chi^{(2)}(-(\omega_2 + \omega_3); \omega_2 = \omega_{e_2e_1}, \omega_3 = \omega_{e_1g})| \propto \frac{|\mu_{ge_2} \mu_{e_2e_1} \mu_{e_1g}|}{\Gamma_{e_1g} \Gamma_{e_2g}}. \quad (1.27)$$

Il apparaît bien dans ce cas particulier qu'une carte à deux dimensions spectrales de $\chi^{(2)}$, combinée aux informations accessibles par spectroscopie linéaire (en particulier les dipôles μ_{ge_i} et les taux de relaxation Γ_{ge_i}) fournit toute l'information sur l'interaction du système non-linéaire et d'un champ électrique i.e. l'ensemble des $\{\mu_{ij}, \omega_{ij}, \Gamma_{ij}\}$. Une carte de $\chi^{(2)}$ telle que celle simulée figure 1.4 [8] donne par la position de ses pics les fréquences de résonances $\omega_i = \omega_{ab}$, les dipôles de transitions entre états excités se déduisent de la hauteur des pics de double résonance du type $(\omega_2 = \omega_{ge_1}, \omega_3 = \omega_{e_2e_1})$, la largeur des pics donne quant à elle accès aux Γ_{ij} .

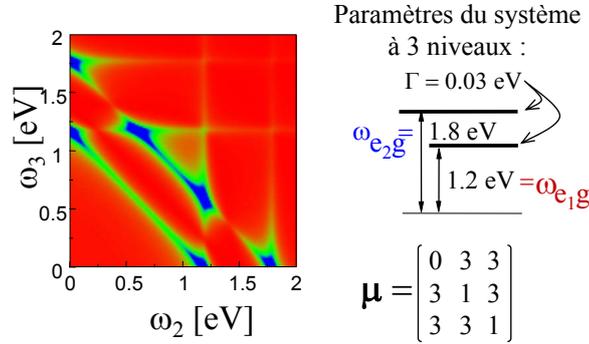


FIG. 1.4 – D'après [12], simulation de $|\chi^{(2)}|$ dans un système à trois niveaux : la polarisation induite (qui rayonne le champ) par le biais de la réponse non-linéaire d'ordre deux du système fait intervenir les dipôles de transition entre niveaux excités, information hors de portée de la spectroscopie linéaire.

1.1.2 Réponse effective $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$

En pratique, ce n'est pas la polarisation $P^{(n)}$ qui est mesurée dans une expérience de spectroscopie non-linéaire mais le champ $E_{\text{émission}}^{(n)}$ rayonné par $P^{(n)}$. La fonction réponse

non-linéaire impliquée n'est donc pas $\chi^{(n)}$ mais une fonction de réponse non-linéaire effective notée $\Xi^{(n)}$ et définie par

$$E_{\text{émission}}^{(n)}(\omega_1) = \int d\omega_2 \dots \int d\omega_{n+1} \Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1}) \cdot E(\omega_2) \dots E(\omega_{n+1}) \delta(\omega_1 - \sum_{i>1} \omega_i) \quad (1.28)$$

où les ω_i varient entre $-\infty$ et $+\infty$. Dans le paragraphe suivant, nous calculons l'expression $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ dans le cas qui nous occupe expérimentalement dans ce travail : un processus de différence de fréquences. Nous montrons que dans ce cas $n = 2$, $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$ est liée, à un terme de propagation près, à la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$. Pour le cas $n > 2$, $\Xi^{(n)}$ incorpore non seulement le $\chi^{(n)}$ macroscopique et un terme de propagation mais aussi des termes qui comportent des $\chi^{(j)}$, $j < n$ associés à des effets de cascades.

Calcul de la réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$

Équation de propagation L'équation de propagation du champ électrique E dans un matériau diélectrique se déduit des équations de Maxwell et s'écrit, dans le domaine spectral,

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge E(\omega)) = \nabla (\nabla \cdot E(\omega)) - \Delta E(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} E(\omega) + \mu_0 \omega^2 P(\omega). \quad (1.29)$$

Pour un champ $E = E^{(2)}$ issu d'un processus non-linéaire d'ordre deux, la polarisation s'écrit $P(\omega) = \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E^{(2)}(\omega)}_{P^{(1)}(\omega)} + P^{(2)}(\omega)$. L'équation de propagation est alors

$$\nabla (\nabla \cdot E^{(2)}(\omega)) - \Delta E^{(2)}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \underbrace{(1 + \chi^{(1)}(\omega))}_{n_{E^{(2)}}^2} E^{(2)}(\omega) + \mu_0 \omega^2 P^{(2)}(\omega). \quad (1.30)$$

Polarisation non-linéaire Explicitons $P^{(2)}(\omega)$ dans le cas d'un processus de différence de fréquences à partir d'un champ exciteur. Ce champ exciteur est noté E_{exc} dans cette section (en accord avec les notations du chapitre 3) pour éviter toute confusion avec le champ $E^{(2)}(\omega)$ rayonné par $P^{(2)}(\omega)$. En général pour un processus du deuxième ordre

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \iint \chi^{(2)}(-\omega; \omega_2, \omega_3) E_{\text{exc}}(\omega_2) E_{\text{exc}}(\omega_3) e^{-i(\omega_2 + \omega_3)t} \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}, \quad (1.31)$$

où $\omega = \omega_1 = \omega_2 + \omega_3$. La substitution de $\frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega) + \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(-\omega))$ à $E_{\text{exc}}(\omega)$ permet de ne conserver que les termes de la forme $\mathcal{E}\mathcal{E}^*$ qui correspondent à un processus de différence de fréquences en éliminant les termes $\mathcal{E}\mathcal{E}$ ou $\mathcal{E}^*\mathcal{E}^*$ de somme de fréquences :

$$P^{(2)}(t) = \frac{\epsilon_0}{4} \iint \chi^{(2)}(-\omega; \omega_2, \omega_3) [\mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_2) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(-\omega_3) + \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(-\omega_2) \mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_3)] e^{-i(\omega_2 + \omega_3)t} \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}. \quad (1.32)$$

La symétrie de $\chi^{(2)}$

$$\chi^{(2)}(-\omega; \omega_2, \omega_3) = \chi^{(2)}(-\omega; \omega_3, \omega_2) \quad (1.33)$$

et les changements de variables $(\omega_2, -\omega_3) \leftrightarrow (\omega_3, \omega_2)$ et $-\omega_2 \leftrightarrow \omega_2$ respectivement sur le premier et le deuxième terme de la somme dans 1.32 permettent de simplifier son expression en

$$P^{(2)}(t) = \frac{\epsilon_0}{2} \iint \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(\omega_2) \mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_3) e^{-i(\omega_3 - \omega_2)t} \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}. \quad (1.34)$$

La transformée de Fourier de 1.34⁶ donne

$$P^{(2)}(\omega) = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \iint \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(\omega_2) \mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_3) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_2 d\omega_3. \quad (1.36)$$

Hypothèses Modélisation des champs Dans nos expériences, tous les champs sont colinéaires. Pour la suite des calculs, nous utiliserons l'approximation des ondes planes (discutée en 3.2.4) pour des champs se propageant le long d'un axe z . Dépendance spatiale prise en compte, les champs s'écrivent donc :

$$E(\omega, z) = A(\omega, z) \exp(ik_E(\omega)z). \quad (1.37)$$

On fait de plus l'hypothèse que l'enveloppe A est lentement variable en z , c'est-à-dire

$$\left| \frac{\partial^2 A(\omega, z)}{\partial z^2} \right| \ll k_E(\omega) \cdot \left| \frac{\partial A(\omega, z)}{\partial z} \right|. \quad (1.38)$$

Divergence du champ électrique Pour des matériaux isotropes, on sait que la divergence du champ électrique est nulle. Cela reste vrai [8] pour $\nabla \cdot E^{(2)}(\omega) = \frac{-\nabla P^{(2)}(\omega)}{\epsilon_0}$ dans un milieu biréfringent, si on fait l'hypothèse que l'angle de *walk-off* ρ [10] entre le champ électrique $E^{(2)}$ et la normale à son vecteur d'onde est négligeable ($\tan \rho = \frac{1}{2}n_e(\theta) \left[\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right]$ donne $\rho \sim 1.04^\circ$ dans notre cas expérimental avec AgGaS₂ section 3.2).

Équation de propagation En utilisant les deux paragraphes précédents, on peut simplifier l'équation 1.30 en

$$-\frac{\partial^2 E^{(2)}(\omega, z)}{\partial z^2} = k_{E^{(2)}}^2(\omega) E^{(2)}(\omega, z) + \mu_0 \omega^2 P^{(2)}(\omega, z), \quad (1.39)$$

soit pour l'enveloppe $A^{(2)}$ de $E^{(2)}$ et en utilisant l'équation 1.38

$$\frac{\partial A^{(2)}(\omega, z)}{\partial z} = \frac{i\mu_0 \omega^2}{2k_{E^{(2)}}(\omega)} P^{(2)}(\omega, z) \exp(-ik_{E^{(2)}}(\omega)z). \quad (1.40)$$

Pour écrire $P^{(2)}(\omega, z)$ à partir de 1.36, on remarque de plus que E_{exc} est suffisamment peu intense pour que l'efficacité de conversion soit faible (régime perturbatif, pas de déplétion

6. qui est réel d'où

$$\chi^{(2)*}(-\omega; \omega_2, -\omega_3) = \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \quad (1.35)$$

de la pompe). En remplaçant E_{exc} dans 1.36 en utilisant 1.37 nous pouvons donc négliger la dépendance spatiale de l'enveloppe de E_{exc} et obtenir

$$P^{(2)}(\omega, z) = \frac{\epsilon_0}{4\pi} \iint \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \mathcal{A}_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}^*(\omega_2, z=0) \mathcal{A}_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_3, z=0) \exp(i[k_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_2) - k_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_3)]z) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_3 d\omega_2 \quad (1.41)$$

où $\mathcal{A}(\omega, z)$ est l'enveloppe complexe qui vérifie $\mathcal{A}(\omega, z) = 2A(\omega, z)\Theta(\omega)$.

Champ $E^{(2)}$ solution et expression de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ En remplaçant 1.41 dans 1.40 :

$$\frac{\partial A^{(2)}(\omega, z)}{\partial z} = \frac{i\omega^2}{8\pi c^2 k_{E^{(2)}}(\omega)} \iint \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \mathcal{A}_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}^*(\omega_2, 0) \mathcal{A}_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_3, 0) \exp(i\Delta k(-\omega_2, \omega_3) \cdot z) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_2 d\omega_3 \quad (1.42)$$

où

$$\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = k_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_3) - k_{\mathcal{E}_{\text{exc}}}(\omega_2) - k_{E^{(2)}}(\omega).^7 \quad (1.43)$$

L'équation 1.42 s'intègre aisément par rapport à z et sur toute la longueur L du matériau diélectrique non-centrosymétrique (transparent aux fréquences d'excitation ω_2 et ω_3) :

$$A^{(2)}(\omega, L) = \iint \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \frac{\omega^2}{8\pi c^2 k_{E^{(2)}}(\omega)} \frac{\exp(i\Delta k(-\omega_2, \omega_3) \cdot L) - 1}{\Delta k(-\omega_2, \omega_3)} \mathcal{A}_2^*(\omega_2, 0) \mathcal{A}_3(\omega_3, 0) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_2 d\omega_3. \quad (1.44)$$

Soit, en utilisant 1.37,

$$E^{(2)}(\omega, L) = \frac{1}{2\pi} \iint \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(\omega_2, 0) \mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_3, 0) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_3 d\omega_2 \quad (1.45)$$

avec

$$\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) = \exp(ik_{E^{(2)}}(\omega)L) \chi^{(2)}(-\omega; -\omega_2, \omega_3) \frac{\omega^2}{4c^2 k_{E^{(2)}}(\omega)} \left[\frac{\exp(i\Delta k(-\omega_2, \omega_3) \cdot L) - 1}{\Delta k(-\omega_2, \omega_3)} \right]. \quad (1.46)$$

Le facteur $\frac{1}{2\pi}$ dans l'équation 1.45 est associé à la transformée de Fourier et à une intégration simple dans le domaine spectral : $\iint \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega) d\omega_2 d\omega_3$.

Nous revenons sur l'expression 1.46 page 55 dans le cas du redressement optique et page 57 pour un matériau épais sans accord de phase. La section 3.2.3 page 131 propose l'étude de cette réponse non-linéaire effective dans le cas particulier d'un processus avec accord de phase.

Pour la bonne compréhension de figures telles que 3.18, 3.22 ou 3.23, il faut cependant noter que le changement de variables entre les équations 1.32 et 1.34 a pour effet de retourner

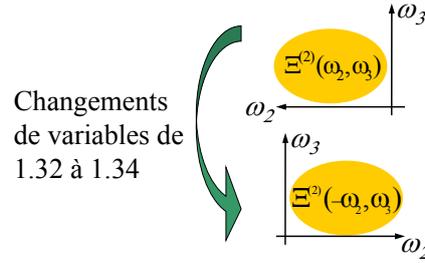


FIG. 1.5 – Définition du sens de l'axe spectral ω_2 pour la carte spectrale de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$, pour un processus de différence de fréquences.

le sens de l'axe spectral ω_2 comme indiqué figure 1.5. La réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ correspond à la portion indiquée «DFM» (différence de fréquences) sur la représentation schématique de $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$ figure 1.6.

Finalement, $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$, réponse non-linéaire effective, permet d'écrire non pas la polarisation induite mais le champ émis, observable mesurée expérimentalement, à partir du champ excitateur. $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$ dépend de la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ et d'un facteur d'accord de phase. Comme $\chi^{(2)}(-\omega; \omega_2, \omega_3)$, $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$ est associée à des processus de somme et de différence de fréquences suivant les portions de sa carte à deux dimensions spectrales que l'on considère (voir figure 1.6).

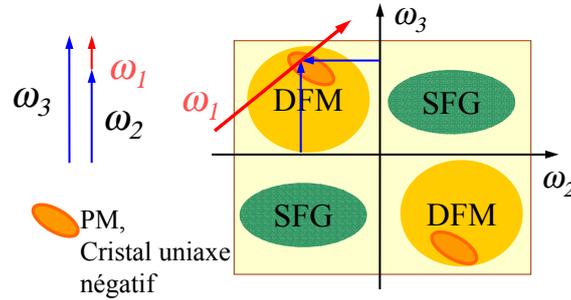


FIG. 1.6 – Carte de $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$, $\Xi^{(2)}(-\omega_2, -\omega_3) = \Xi^{(2)*}(\omega_2, \omega_3)$. Pour un processus de différence de fréquences, on mesure la portion de la carte «DFM» dont seule la fraction signalée par une ellipse émet dans le cas d'un processus avec accord de phase dans un cristal uniaxe négatif (voir section 3.2.3 page 131). Le carte de $\Xi^{(2)}$ peut-être représentée en fonction de n'importe quel couple de variables parmi $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$.

L'équation 1.28 écrite pour $n = 2$ décrit le champ émis par tous les processus non-linéaires d'ordre 2. Son écriture fait intervenir le champ excitateur réel $E_{\text{exc}}(\omega)$. Si en revanche on veut isoler les processus de somme ou de différence de fréquences, il est plus commode comme nous l'avons fait de travailler avec le champ complexe $\mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega)$ qui ne contient que des fréquences positives.

1.1.3 Spectroscopie multidimensionnelle : définition

Définition

Le champ $E_{\text{émission}}^{(n)}$ émis par une non-linéarité d'ordre n s'écrit, comme nous l'avons vu en détails dans le cas $n = 2$, comme une fonction du champ excitateur et de la réponse non-linéaire effective $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$. $\Xi^{(n)}$ est liée aux susceptibilités non-linéaires $\chi^{(j)}$, $j \leq n$. Or $\chi^{(n)}$ contient des informations inaccessibles à la spectroscopie linéaire, voire même toute l'information sur la façon dont le système étudié interagit avec un champ électrique. La simple détection de $E_{\text{émission}}^{(n)}$, comme le montre l'équation 1.28, ne donne accès qu'à une information intégrée, alors que c'est la carte à n dimensions spectrales de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ qui donne une image complète du système étudié.

Une mesure de spectroscopie multidimensionnelle est précisément la mesure de cette carte à n dimensions dont les éléments sont des nombres complexes. Plus précisément et en élargissant cette définition, une mesure de spectroscopie multidimensionnelle est la mesure d'une carte $\Xi_p^{(n)}$ à $p > 1$ dimensions

$$\Xi_p^{(n)}(\omega_{j_2}, \dots, \omega_{j_{p+1}}) = \int_{k \neq j_i, 2 < i < p+1} d\omega_k \Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1}), \quad (1.47)$$

projection de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ sur p axes spectraux «pertinents» (voir 1.2.4)⁸.

On voit sur l'équation 1.46 que la carte mesurée $\Xi^{(n)}$ (resp. $\Xi_p^{(n)}$) est proportionnelle à la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(n)}$ de l'échantillon (resp. à la projection $\chi_p^{(n)}$ de $\chi^{(n)}$ suivant les p axes choisis pour $\Xi_p^{(n)}$) dans le cas d'un échantillon

- sans accord de phase,
- suffisamment mince pour qu'on puisse y négliger les phénomènes de propagation,
- dont l'émission est étudiée au plus bas ordre de non-linéarité ($n = 2$ pour un solide non centrosymétrique, $n = 3$ pour un liquide usuel).

Le dernier point est une façon de s'assurer que les $\chi^{(j)}$, $j < n$ (processus en cascade) n'interviennent pas dans $\Xi^{(n)}$ (resp. $\Xi_p^{(n)}$)⁹. Suivant le système étudié, on peut imaginer diverses autres techniques pour garantir que le champ signal détecté, qui permet d'extraire $\Xi_p^{(n)}$ suivant l'un des méthodes décrites dans la section suivante, provient uniquement d'un $\chi^{(n)}$.

Ces précautions prises, une mesure de spectroscopie multidimensionnelle est finalement une mesure de $\chi^{(n)}$ (ou $\chi_p^{(n)}$). Nous verrons cependant dans la section 1.2.4 qui correspond au cas où $n = 5$ et $p = 2$ ou dans notre démonstration de principe en 3.2 qu'il est important de garder à l'esprit que c'est la fonction $\Xi_p^{(n)}$ et non $\chi_p^{(n)}$ qui est en fait mesurée par une expérience de spectroscopie multidimensionnelle.

8. En toute rigueur la quantité mesurée est

$$\Xi_p^{(n)}(\omega_{j_2}, \dots, \omega_{j_{p+1}}) = \int_{k \neq j_i, 2 < i < p+1} d\omega_k \Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1}) \prod_{k \neq j_i, 2 < i < p+1} E(\omega_k), \quad (1.48)$$

notre définition assimile les impulsions excitatrices à des Dirac temporels.

9. voir 1.2.4 page 30

Exemple : spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge $n = p = 2$

La figure 1.7 présente une interprétation plus imagée dans le cas étudié expérimentalement d'une émission infrarouge par différence de fréquences après une excitation dans le visible ($n = p = 2$). L'émission infrarouge de l'échantillon non-linéaire de $\chi^{(2)}$ non nul (non-centrosymétrique) après une excitation visible femtoseconde (large bande) contient un grand nombre de contributions. La spectroscopie multidimensionnelle seule permet de mesurer

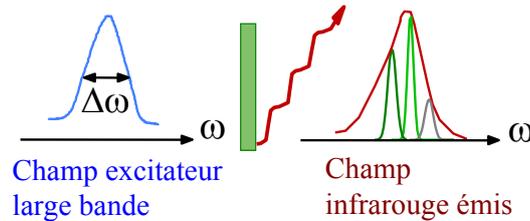


FIG. 1.7 – $E_{\text{émission}}^{(2)}$ dans le cas d'une excitation visible large bande et d'une émission infrarouge.

l'émission non-linéaire d'un échantillon dans un espace qui a suffisamment de dimensions pour séparer ces contributions ou encore de «déplier» l'intégrale de l'équation 1.28.

Ces contributions peuvent ensuite être interprétées de façon à fournir des informations sur la structure ou la dynamique du système émetteur.

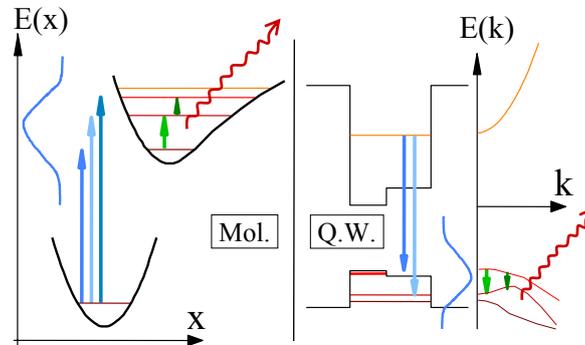


FIG. 1.8 – «Spectroscopie Raman de l'état excité» : Les contributions noyées dans l'émission et représentées figure 1.7 contiennent des informations précieuses mais intégrées sur tout le spectre d'excitation.

La figure 1.8 complète ainsi la figure 1.7 en indiquant, dans les cas respectifs d'une molécule (Mol.) ou d'une structure à puits quantiques (Q.W.), l'origine des contributions agrégées dans l'émission. L'étude par spectroscopie bidimensionnelle d'une émission infrarouge après une excitation visible est particulièrement adaptée à l'étude de ces deux systèmes. L'émission infrarouge des transitions vibrationnelles de l'état excité d'une molécule ou la structure de bande de trous dans un puits quantique (où les anticroisements rendent les

bandes particulièrement tortueuses ...) est en effet riche en informations. La spectroscopie bidimensionnelle permettrait d'identifier les contributions agrégées dans le champ signal. Dans le cas de la molécule on aura alors accès à l'anharmonicité du potentiel de l'état excité; dans le cas du semi-conducteur, c'est la structure de bande qui sera explorée.

L'interprétation de la carte à p dimensions obtenue peut donc, comme nous venons de le voir pour le cas $n = 2$ et comme le montrent les exemples de la section 1.3, fournir des informations précieuses sur le système non-linéaire étudié.

Le résultat de toute expérience d'optique se déduit des $\Xi^{(n)}$

On ne saurait trop insister sur le caractère fondamental des $\chi^{(j)}$ mesurés par spectroscopie multidimensionnelle par le biais de la fonction réponse $\Xi^{(n)}$. Le résultat de toute expérience d'optique réalisée en régime perturbatif peut en effet se déduire de ces tenseurs complexes.

- De $\chi^{(1)}$, on peut déduire les résultats d'expériences d'absorption et d'émission à un photon, de mesures de dispersion linéaire ...
- De $\chi^{(2)}$ ceux d'expériences de doublage de fréquences, de redressement optique, de différence de fréquences ...
- De $\chi^{(3)}$, les résultats d'expériences de réseau transitoire, d'écho de photons, de diffusion Raman cohérente, de pompe-sonde ...

La figure 1.9 montre comment on peut par exemple déduire du signal bidimensionnel $S(\omega_t, \omega_\tau)$ d'une expérience de spectroscopie multidimensionnelle ($n = 3$ et $p = 2$, voir 1.2.3) les signaux qui résulteraient d'expériences d'écho de photons à trois impulsions (*3PPE peakshift*) ou de réseau transitoire (*transient grating*). Il suffit d'intégrer S ou de lui faire subir des transformées de Fourier (\mathcal{F}). De même, le signal $R(\omega_t, \omega_\tau, T)$ ($n = p = 3$) permet de retrouver le signal pompe sonde (*PP*). Le signal $S(\omega_t, \omega_\tau)$ est lié à la projection $\Xi_2^{(3)}(\omega_t, \omega_\tau)$ ¹⁰.

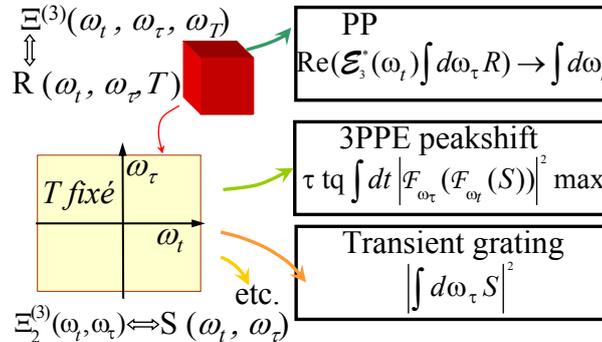


FIG. 1.9 – D'après [13]. $S(\omega_t, \omega_\tau)$ est la carte bidimensionnelle déduite d'une expérience d'écho de photons à T fixé (cf. 1.2.3). $R(\omega_t, \omega_\tau, T)$ est un ensemble de cartes S obtenues en faisant varier T . $S(\omega_t, \omega_\tau)$ est lié (\Leftrightarrow) à $\Xi_2^{(3)}(\omega_t, \omega_\tau)$. $\mathcal{F}_T[R(\omega_t, \omega_\tau, T)]$ est lié à $\Xi^{(3)}(\omega_t, \omega_\tau, \omega_T)$.

10. Si on suppose que les impulsions excitatrices qui ont permis de mesurer $S(\omega_t, \omega_\tau)$ (voir 1.2.3) sont infiniment brèves, on a même $S(\omega_t, \omega_\tau) \propto \Xi_2^{(3)}(\omega_t, \omega_\tau)$

1.1.4 Spectroscopie multidimensionnelle : en pratique

Les exemples expérimentaux de la section 1.3 visent à démontrer plus avant l'intérêt de la connaissance de toute la dépendance spectrale des $\chi^{(n)}$. Nous examinons au préalable dans la suite les différentes procédures envisageables pour mesurer les cartes de $\chi^{(n)}$ à n dimensions via les fonctions de réponse effective $\Xi^{(n)}$.

Les pionniers : mesures de susceptibilités non-linéaires

Les matériaux non-linéaires d'ordre 2 sont souvent caractérisés par la donnée des d_{ij} [10, 14] qui sont des éléments de matrices du tenseur $\chi^{(2)}(-2\omega_0; \omega_0, \omega_0)$ pour le doublage d'une fréquence ω_0 donnée (par exemple $\lambda_0 = 1.06 \mu\text{m}$ pour le doublage d'un laser Nd:Yag). Ces valeurs correspondent donc au module de certains points sur la diagonale de la carte $\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3)$. Les coefficients d_{ij} sont déterminés par des mesures d'efficacité de processus de doublage et des comparaisons avec des matériaux de référence pour lesquels tous les instruments de mesure ont été parfaitement calibrés. De telles mesures donnent de bonnes indications pour le choix d'un matériau pour une application particulière mais sont évidemment bien loin de la mesure complète de toute la dépendance spectrale de $\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3)$ que vise la spectroscopie multidimensionnelle.

Dans le cas où un modèle à deux niveaux est une image acceptable du système étudié, J.-L. Oudar et D. S. Chemla [15] proposent d'utiliser la dépendance spectrale d'un modèle à deux niveaux $|g\rangle$ et $|e\rangle$ de fréquence de transition ω_{eg} . Le terme prépondérant d'un $\chi^{(2)}$ pour un phénomène de doublage de fréquences et dans la zone de transparence du matériau non-linéaire ($\Gamma_{eg} = 0$) s'écrit alors, de façon très similaire à ce que nous avons écrit équation 1.26

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \propto \frac{\omega_{eg}^2 \mu_{eg}^2 \overbrace{(\mu_{ee} - \mu_{gg})}^{\Delta\mu}}{(\omega_{eg}^2 - (2\omega)^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)}. \quad (1.49)$$

Les valeurs utilisées pour la force d'oscillateur $f \propto \omega_{eg} \mu_{eg}^2$, la différence de moment dipolaire $\Delta\mu$ et la fréquence de transition ω_{eg} sont déduites d'une valeur particulière $\chi_0^{(2)}$ de $\chi^{(2)}$. Par exemple de $\chi_0^{(2)} = \chi^{(2)}(-2\omega_0; \omega_0, \omega_0)$ qui détermine l'efficacité d'un processus de somme de fréquences dans un champ continu monochromatique à ω_0 .

L'utilisation d'un $\chi^{(2)}(-2\omega_0; \omega_0, \omega_0)$ et l'incorporation de la résonance par un modèle à deux niveaux deviennent bien évidemment insuffisantes pour des systèmes complexes. Pour ces derniers, il faut donc développer une caractérisation complète de la réponse $\chi^{(n)}(-\omega_1; \omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ ou plus précisément une mesure suivant n axes spectraux de la réponse effective $\Xi^{(n)}$.

Mesures de $\Xi^{(n)}$

Nous avons défini une mesure de spectroscopie multidimensionnelle comme une mesure de $\Xi_p^{(n)}$. L'enjeu de la spectroscopie multidimensionnelle est donc de mesurer le champ signal $E_{\text{émission}}^{(n)}$ en fonction de p variables indépendantes. Comment cela est-il possible en pratique?

p variables spectrales Un examen de l'équation 1.28 fournit immédiatement une solution dite spectrale. En utilisant comme champ excitateur n sources monochromatiques à des fréquences ω_i^0 , le champ excitateur E s'écrit

$$E(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^{n+1} \delta(\omega - \omega_i^0) + \delta(\omega + \omega_i^0). \quad (1.50)$$

D'après l'équation 1.28, le champ émis à la fréquence $\omega_1^0 = \sum_{i=2}^{n+1} \omega_i^0$ est alors

$$E_{\text{émission}}^{(n)}(\omega_1^0) = \Xi^{(n)}(\omega_2^0, \dots, \omega_{n+1}^0). \quad (1.51)$$

A condition de disposer chaque fois d'un oscillateur local à ω_1^0 pour mesurer le champ 1.51 en amplitude et en phase et de savoir faire varier les fréquences ω_i^0 de lasers continus accordables, on peut ainsi mesurer la carte $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ point par point. C'est le principe illustré par la figure 1.10 dans le cas $n = 2$ d'un processus de différence de fréquences. Dans le cas où

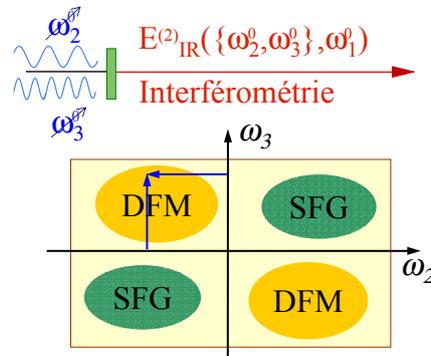


FIG. 1.10 – Mesure point par point de la carte $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ en utilisant des variables spectrales.

seulement $1 < p < n$ lasers monochromatiques sont utilisés, c'est une projection $\Xi_p^{(n)}$ qui est mesurée. Cette méthode a été suggérée et utilisée par J.C. Wright et ses collaborateurs [16–19] pour mesurer le $\chi^{(3)}$ de molécules de CH_3CN , CD_3CN en solution dans C_6D_6 . Les résonances du $\chi^{(3)}$ proviennent alors des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ et $\text{C}-\text{C}$. Seule l'amplitude du champ émis dans l'infrarouge est détectée dans ces expériences.

p variables temporelles Comme souvent en spectroscopie, l'expérience dans le domaine spectral a un *alter ego* dans le domaine temporel. Le champ excitateur est maintenant constitué d'une séquence de n impulsions brèves E_i séparées de délais τ_i :

$$E(t) = \sum_{i=2}^{n+1} E_i(t - \tau_i), \quad (1.52)$$

où $\tau_{n+1} = 0$. La substitution dans 1.28 fournit

$$E_{\text{émission}}^{(n)}(\omega_1) = E_{\text{croisé}}^{(n)}(\omega_1) + E_{\text{projections}}^{(n)}(\omega_1) \quad (1.53)$$

où

$$E_{\text{croisé}}^{(n)}(\omega_1) = \int \Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1}) \underbrace{E_2(\omega_2)e^{i\omega_2\tau_2} E_3(\omega_3)e^{i\omega_3\tau_3} \dots}_{\prod_{j=2}^{n+1} E_j(\omega_j)e^{i\omega_j\tau_j}} \frac{d\omega_2}{2\pi} \dots \frac{d\omega_{n+1}}{2\pi} 2\pi\delta(\omega_1 - \sum_{i>1} \omega_i) \quad (1.54)$$

et où le terme $E_{\text{projections}}^{(n)}$ contient tous les termes en $\prod_{j=2}^{n+1} E_{k_j}(\omega_j)e^{i\omega_j\tau_{k_j}}$ du développement du produit $\prod_{j=2}^{n+1} E(\omega_j)$ pour lesquels il existe au moins un indice j_0 tel que $k_{j_0} \neq j_0$. Un calcul détaillé de ces termes dans le cas $n = 2$ et pour un processus de différence de fréquences est donné en 3.2.1 page 128.

Rappelons que dans une expérience donnée, le champ signal est détecté dans un domaine spectral donné¹¹ et le terme 1.54 contient des contributions non résonnantes qui peuvent être éliminées en passant des champs $E(\omega)$ aux champs $\mathcal{E}(\omega)$ comme nous l'avons fait pour le calcul de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ en 1.1.2 page 11. Il importe seulement pour l'instant de remarquer qu'une transformée de Fourier à $n - 1$ dimensions par rapport aux variables temporelles τ_i , $2 \leq \tau_i \leq n$ ($\tau_{n+1} = 0$) du terme croisé de l'équation 1.54 permet de mesurer $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ si les champs $E_j(\omega)$ des impulsions excitatrices sont connus en amplitude et en phase. C'est la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier [3], qui est la forme la plus répandue de spectroscopie multidimensionnelle [13, 20–23] et dont le principe est résumé figure 1.11 pour le cas $n = p$.

Pour mesurer $\Xi_p^{(n)}$, il suffit d'exciter l'échantillon au moyen de p impulsions séparées de $p - 1$ délais variables $\{\tau_i\}$. Le signal $E_{\text{croisé}}^{(n)}(\omega_1)$ doit être détecté en amplitude et en phase de façon à pouvoir subir $p - 1$ transformées de Fourier par rapport aux variables temporelles τ_i . On obtient alors une carte $\Xi_p^{(n)}$ à p dimensions spectrales ($\omega_1, \omega_{\tau_i}, 2 \leq i \leq p$) où les ω_{τ_i} sont les variables conjuguées par transformée de Fourier des τ_i . Notons par ailleurs que plus les impulsions utilisées sont large-bande, plus la portion mesurée de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est grande, comme le montrent les équations 1.48 et 1.54.

La figure 1.12 est le pendant dans le domaine temporel de la figure 1.10. Nous y proposons une interprétation plus physique de cette méthode dans le domaine temporel pour le cas $n = p = 2$ de la figure 1.8. L'excitation unidimensionnelle est dans ce cas remplacée par une séquence de deux impulsions séparées par un délai τ_2 variable. Dans le domaine spectral, l'échantillon non-linéaire est donc excité par des franges spectrales d'autant plus espacées et d'autant moins nombreuses que τ_2 est petit. Comme l'indique la figure 1.12 pour deux délais différents τ_2' et τ_2'' , les fréquences excitatrices pour chaque valeur de τ_2 sont différentes :

- à τ_2' , ω_2' est présente et la séquence correspondante va donc pouvoir exciter les transitions de l'échantillon résonnantes à cette fréquence,
- à τ_2'' , ω_2' est éteinte mais une nouvelle fréquence ω_2'' , capable d'exciter une nouvelle résonance, est présente.

11. et non à toutes les longueurs d'onde possibles pour tous les processus non-linéaires d'ordre n possibles

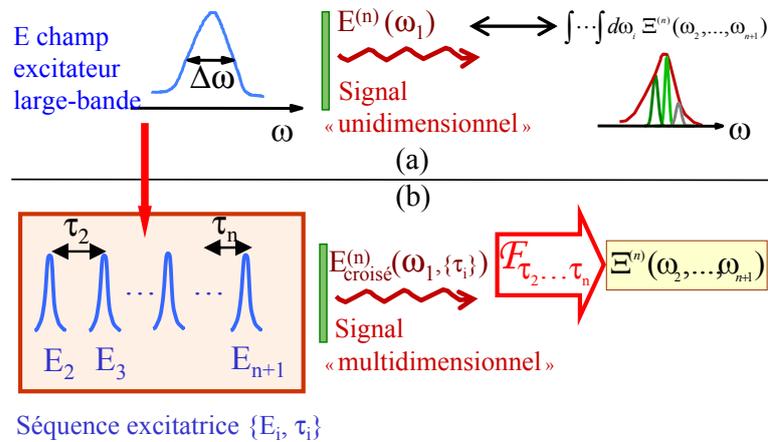


FIG. 1.11 – Principe de la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier. En haut, (a) Pour une excitation par un seul champ, $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est intégrée et ne peut être extraite du champ signal «unidimensionnel». En bas, (b) Une séquence excitatrice de n impulsions et la détection cohérente du champ signal émis fournissent les n variables pour tracer la carte $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$, réponse non-linéaire effective de l'échantillon non-linéaire (rectangle).

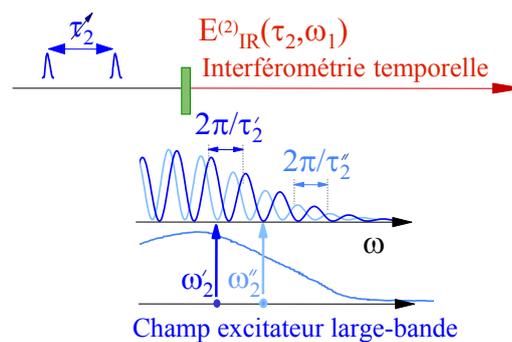


FIG. 1.12 – Interprétation physique de la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier pour le cas d'un processus de différence de fréquences.

Une combinaison des champs signaux émis pour tous les délais τ_2 semble bien pouvoir suffire à isoler les contributions de chaque valeur de ω_2 du spectre large bande exciteur, c'est-à-dire que l'on va pouvoir reconstruire la réponse non-linéaire de l'échantillon $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. L'équation 1.54 indique que la combinaison des champs signaux à effectuer pour extraire $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ est en fait une transformée de Fourier par rapport à τ_2

En résumé, pour mesurer la polarisation induite et donc la réponse du système étudié, l'émission du système doit être détectée complètement (en amplitude et en phase). Pour connaître les dipôles de transition entre états excités, il faut pouvoir sonder le système en fonction de plusieurs variables indépendantes. Ces variables peuvent être soit spectrales (sources monochromatiques accordables) soit temporelles (impulsions multiples issues d'une source de grande largeur spectrale et transformées de Fourier).

Discussion

Comparaison des deux méthodes Pour des délais inférieurs aux temps de redistribution de populations (par exemple une thermalisation), qui peuvent être plus rapides que plusieurs centaines de femtosecondes dans des systèmes en phase condensée, la méthode temporelle présente l'avantage de toute mesure impulsionnelle : la mesure du $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est faite sur un système figé dans l'état initial, qui peut éventuellement être un état excité par une impulsion préalable. La méthode spectrale, en revanche, donne une mesure de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ moyennée sur toutes les conformations du système étudié puisqu'on y utilise des lasers continus. Par ailleurs, ces lasers continus accordables imposent une contrainte sur la puissance lumineuse à focaliser sur l'échantillon : pour obtenir un signal non-linéaire détectable avec des sources monochromatiques, la puissance lumineuse excitatrice moyenne pourra parfois atteindre des valeurs difficilement supportables par des échantillons biologiques par exemple. Enfin, la détection cohérente du champ signal paraît plus simple dans le cas temporel que dans le cas spectral où il faudrait disposer d'un oscillateur local accordable et puissant pour un homodynage du signal non-linéaire, faible en général.

La méthode temporelle n'a cependant pas que des avantages. Le point le plus délicat, qui constitue le plus gros des développements expérimentaux de ce travail, tient à l'utilisation de transformées de Fourier. Les transformées de Fourier de données expérimentales obtenues avec des axes temporels mal calibrés aboutissent en effet à des distorsions, des répliques et un brouillage de la carte $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ dans le domaine spectral. La mauvaise calibration de ces axes peut provenir d'une interpolation abusive [24, 25] ou de pas irréguliers dans le domaine temporel. Le point délicat de la mise en pratique du principe de la figure 1.11 réside donc dans le balayage de délais τ_i et dans la stabilisation de ces délais pendant toute la durée de la mesure du champ signal. Ce point est largement développé section 2.2. Du fait de ces difficultés de stabilisation qui empêchent de produire des cartes dans le domaine spectral, de nombreux travaux expérimentaux ne présentent leurs données que dans le domaine temporel [26–30], ou présentent des cartes hybrides [31] où une seule dimension est spectrale.

Certaines expériences de type pompe-sonde où la pompe est large-bande et la sonde étroite spectralement et accordable [32–35] constituent des situations intermédiaires entre les

deux méthodes décrites précédemment. Il faut noter que le mélange de variables temporelles et spectrales est toujours dangereux puisque, ces variables étant couplées par transformée de Fourier, on ne dispose alors plus d'un jeu de p variables indépendantes. Nous revenons sur ce problème du statut d'une expérience pompe-sonde comme expérience de spectroscopie multidimensionnelle valide à la section 1.2.3 page 29.

Terme croisé Dans le cas temporel de la spectroscopie par transformée de Fourier, le terme d'intérêt qui contient toute l'information est le terme croisé de l'équation 1.54. Il est en général isolé en utilisant une géométrie non-colinéaire. Il faut cependant noter que dans notre cas et même si nous avons travaillé en géométrie colinéaire, les transformées de Fourier du signal expérimental devaient *a priori* suffire à isoler la contribution qui nous intéressait. C'est ce que démontre le calcul de la section 3.2.1 et en particulier la figure 3.18 page 130. Nous avons cependant été gênés par le bruit engendré par les contributions de $E_{\text{projections}}^{(n)}$ de l'équation 1.53 que nous avons donc tenté d'éliminer expérimentalement. Nous décrivons donc d'autres méthodes pour isoler un terme croisé section 2.5, page 102.

Résolution Qu'il s'agisse de la méthode temporelle ou de la méthode spectrale, les variables manipulées étant indépendantes, la résolution spectrale $\Delta\omega_i$ obtenue sur un axe ω_i est indépendante de celles des autres axes $\Delta\omega_j$.

- Pour des manipulations dans le domaine temporel (ω_i est la variable conjuguée par transformée de Fourier d'un délai variable τ_i), la résolution $\Delta\omega_i$ de la carte spectrale obtenue $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ est donnée par la fenêtre temporelle balayée par τ_i .

Pour $-\frac{T_i}{2} \leq \tau_i \leq \frac{T_i}{2}$,

$$\Delta\omega_i = \frac{2\pi}{T_i}. \quad (1.55)$$

- Lorsque l'axe ω_i est un axe expérimental «naturel», $\Delta\omega_i$ dépend
 - de la longueur de cohérence du laser monochromatique accordable qui balaie l'axe ω_i pour les fréquences d'excitation qui correspondent à $i \geq 2$;
 - de la résolution du spectromètre dans le cas $i = 1$ où le champ signal émis à la fréquence d'émission ω_1 est détecté directement par interférométrie spectrale par transformée de Fourier.

1.1.5 Résonance Magnétique Nucléaire

Le problème de la caractérisation d'une fonction de réponse à plusieurs dimensions spectrales est un problème bien connu en résonance magnétique nucléaire (RMN) multidimensionnelle.

En RMN que nous appellerions «résolue spectralement», lorsque les spins nucléaires sont excités à résonance par un champ magnétique oscillant, ils émettent une onde électromagnétique qui est le signal détecté. Comme en optique, un spectre unidimensionnel peut être obtenu dans le domaine spectral par balayage de la fréquence du champ oscillant (technique *slow passage*) ou de façon impulsionnelle. Les spectres obtenus sont difficiles à interpréter

puisque, comme dans le domaine optique, ils sont composés de contributions multiples. Pour mettre en évidence ces contributions, et en particulier les couplages entre des spins de noyaux voisins dans la structure tridimensionnelle des molécules étudiées, les techniques de RMN multidimensionnelle [6] utilisent des séquences d'impulsions et des transformées de Fourier tout à fait similaires à celles de la spectroscopie multidimensionnelle. La technique de

| 1971 | Champ Magnétique | Excitation | 1996 | Champ Electrique |
|------|---|------------|------|--|
| | Spin (H, N, ...) | | | Cohérences, transitions électroniques, transitions vibrationnelles |
| | Aimantation | Mesure de | | Champ émis E_s |
| | Géométrie 'colinéaire' | Géométrie | | Géométrie colinéaire ou non colinéaire |
| | Champ fort (impulsion $\pi, \pi/2$) | Régime | | Champ 'faible' (défectivité) |

FIG. 1.13 – Tableau récapitulatif des analogies (en haut) et des différences (en bas) entre la time domain NMR (à gauche) et la spectroscopie multidimensionnelle (à droite).

spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier exposée ci-dessus est en fait formellement équivalente à la RMN multidimensionnelle par transformée de Fourier qui utilise des impulsions magnétiques radio-fréquences. Nous verrons d'ailleurs en 1.2.3 qu'une expérience d'écho de photons [36, 37], analogue d'une expérience d'écho de spins [38], est potentiellement¹² une expérience de spectroscopie multidimensionnelle. Les analogies entre les deux domaines sont résumées figure 1.13.

Les expériences de RMN multidimensionnelle mettent en évidence les couplages entre les spins de différents atomes par l'examen de pics croisés similaires à ceux observés figure 1.4. L'existence et la hauteur de ces pics sont ensuite corrélées à la structure tridimensionnelle des molécules étudiées, de façon tout à fait semblable à ce que tentent de faire R. Hochstrasser et ses collaborateurs en analysant les couplages de liaisons vibrant dans l'infrarouge dans de petits peptides (voir section 1.2.3 et les exemples de la section 1.3).

Les premières transpositions de ces techniques dans le domaine optique [3, 13, 23] ont dû attendre que l'on dispose d'impulsions femtosecondes [39] permettant de réaliser dans le domaine optique des expériences équivalentes aux expériences de RMN pulsée.

Il existe néanmoins des différences fondamentales entre la spectroscopie multidimensionnelle et la RMN.

- Les temps de déphasage des spins nucléaires étant de l'ordre de la milliseconde, les **échelles de temps** explorées par la RMN sont de neuf ordres de grandeur plus importantes que celles de la spectroscopie multidimensionnelle qui étudie par exemple des transitions vibrationnelles dont le temps de déphasage est typiquement de l'ordre de

¹². si le signal d'écho est détecté en amplitude et en phase et si les délais sont balayés dans les sens positif et négatif [13].

la picoseconde. Par exemple, la visualisation de structures transitoires d'intermédiaires réactionnels est hors de portée de la résonance magnétique nucléaire mais constitue un objectif (ambitieux mais) palpitant pour la spectroscopie multidimensionnelle.

- Les **fréquences d'oscillation** dans les domaines optique et terahertz vont de un à plusieurs centaines de terahertz alors que les impulsions radio-fréquences utilisées en RMN sont dans la gamme cent à mille megahertz.
- Les grandes **longueurs d'onde** des impulsions radio-fréquences rendent absurde la notion de géométrie colinéaire ou non-colinéaire de l'excitation d'un échantillon typiquement cent fois plus petit que la longueur d'onde d'excitation. En RMN, on a recours à des déphasages pour isoler le terme croisé défini équation 1.54.
- Les **aires optiques** des impulsions utilisées en RMN sont de l'ordre de π . On fabrique en RMN de vraies impulsions π ou $\frac{\pi}{2}$ qui réalisent des transferts complets de cohérence ou de populations. De telles expériences dans le domaine optique seraient plutôt assimilées à du contrôle cohérent et sortent du cadre perturbatif dans lequel nous avons défini $\Xi^{(n)}$.

1.2 Petit catalogue

1.2.1 Classifications

Nous énumérons ici différents critères qui permettent de caractériser une expérience de spectroscopie multidimensionnelle.

Variables Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.4, une première méthode de classification des expériences de spectroscopie multidimensionnelle est le type d'excitation c'est-à-dire la nature, spectrale ou temporelle, des variables indépendantes qui sont utilisées pour l'acquisition du champ signal. Dans le cas où ces variables sont temporelles et où les données sont suffisamment fiables pour permettre une transformée de Fourier, on obtient des cartes de réponse non-linéaire dans le domaine spectral. Il s'agit alors d'expériences de spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier. Nous restreignons la discussion qui suit à ces dernières expériences.

Détection Le mode de détection du champ signal émis par le biais de la non-linéarité du système différencie également les différentes expériences de spectroscopie multidimensionnelle.

- Tout d'abord certaines expériences sont très proches, dans le principe, d'expériences de spectroscopie multidimensionnelle mais ne détectent que l'amplitude spectrale [31, 40] voire l'intensité temporelle intégrée (écho *peakshift*) du champ émis. Dans ce cas, les multiples transformées de Fourier nécessaires à l'obtention d'une carte de réponse dans le domaine spectral ne sont plus possibles. Dans le cas d'un balayage direct des axes ω_i dans le domaine spectral [19], aucune transformée de Fourier n'est requise. La carte alors obtenue est le module de la réponse et non la réponse complète à valeur complexe.
- La caractérisation complète du champ émis pourrait être faite de façon directe (SPIDER [41], FROG [42], etc.) mais il n'existe pas de démonstration expérimentale dans ce cas, à notre connaissance. Cette éventualité est discutée pour notre expérience à la section 2.1.2 (page 62).
- Restent donc les deux techniques de détection linéaires (**homodynes**) dans le domaine temporel et dans le domaine spectral. L'interférométrie temporelle, décrite en détail section 2.1.2 et l'interférométrie spectrale par transformée de Fourier [43–45]. Ces deux techniques utilisent un champ de référence ou oscillateur local qui doit être connu en amplitude et en phase pour permettre une détection complète du champ signal.
 - L'interférométrie temporelle impose le balayage d'un délai temporel (par un moteur pas-à-pas, un pot vibrant, ...) pour la détection monocanale de l'intensité lumineuse résultant des interférences entre le champ signal et le champ référence.
 - L'interférométrie spectrale utilise une détection multicanale par une caméra CCD pour un signal visible ou des détecteurs HgCdTe dans le domaine infrarouge moyen en sortie d'un spectromètre.

Domaine spectral et résonances Les longueurs d'onde des impulsions excitatrices sont choisies suivant les phénomènes physiques mis en jeu par la non-linéarité.

- Les dipôles de transition entre niveaux d'énergie électroniques sont sondés dans le domaine visible [3, 13].
- Les transitions vibrationnelles peuvent être mises en évidence en utilisant une excitation à résonance dans l'infrarouge [21, 23] ou une excitation non résonnante dans le visible [22, 28, 30].

Comme le montre la figure 1.14, une transition dans l'infrarouge peut en effet être excitée de façon résonnante au moyen d'une impulsion infrarouge ou non-résonnante avec deux impulsions visibles dont la différence de fréquences est égale à la fréquence de transition infrarouge.

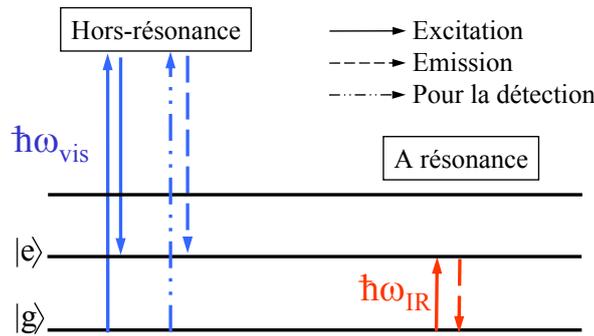


FIG. 1.14 – Excitation à résonance et hors résonance d'une cohérence ρ_{eg} correspondant à une transition ω_{eg} dans le domaine infrarouge. L'impulsion visible représentée en «trait-point» permet une détection de l'émission (tirets) résultant de ρ_{eg} dans le visible.

Historiquement et alors que les sources infrarouges étaient moins courantes, l'excitation hors résonance était la seule façon d'étudier les transitions vibrationnelles [46]. Une excitation hors résonance autorise également une détection dans le visible où les détecteurs sont plus sensibles. L'excitation hors résonance peut enfin permettre de sonder une transition interdite par les règles de sélection qui proviennent des symétries du système et de l'excitation. Il faut cependant prendre garde que l'ordre de la non-linéarité explorée dans le cas d'une excitation résonnante ou non-résonnante n'est pas le même, ainsi que nous l'avons expliqué en 1.2.4 (page 30).

Géométries et déphasages L'utilisation d'une géométrie particulière ou d'un ensemble choisi de phases pour les impulsions excitatrices permet d'isoler le terme croisé 1.54. Mais dans tous les cas la phase entre les impulsions excitatrices doit être stabilisée comme nous l'avons souligné en 1.1.4 (page 22).

Ordre n de la réponse non-linéaire La réponse non-linéaire du second ordre ($n = 2$) d'échantillons non-centrosymétriques ne nécessite qu'une séquence de deux impulsions [3, 47] alors que de nombreux groupes se consacrent à l'étude d'échantillons centrosymétriques en

particulier de molécules en solution [13, 21–23, 46] ($n = 3$ or 5) dont le plus bas ordre de non-linéarité se situe au niveau du $\chi^{(3)}$.

1.2.2 $\chi^{(2)}$

Une réponse non-linéaire d'ordre 2 ne peut exister que dans des matériaux non-centrosymétriques. Il peut s'agir de cristaux, de solides orientés, de semi-conducteurs ou bien de surfaces ou d'interfaces voire de molécules chirales en solution [48]. La figure 1.15 donne le schéma d'une expérience de spectroscopie multidimensionnelle dans le cas de la mesure d'une réponse de second ordre.

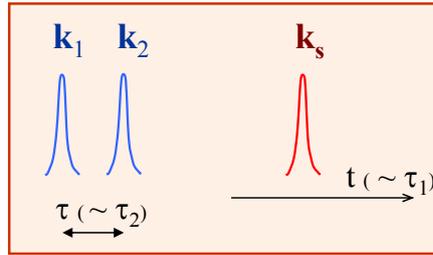


FIG. 1.15 – Schéma d'excitation pour une mesure de $\chi^{(2)}$: l'émission après une excitation par une séquence de 2 impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_2 est mesurée de façon cohérente par interférométrie avec un oscillateur local de vecteur d'onde \vec{k}_{LO} .

1.2.3 $\chi^{(3)}$

Écho de Photon

Une expérience de mesure d'une réponse du troisième ordre suivant le schéma de la figure 1.16 est en fait une expérience d'écho de photons où le signal d'écho est entièrement caractérisé. Le but premier d'une expérience d'écho est de pouvoir décrire des ensembles hétérogènes en s'affranchissant des élargissements inhomogènes des raies spectrales. L'idée

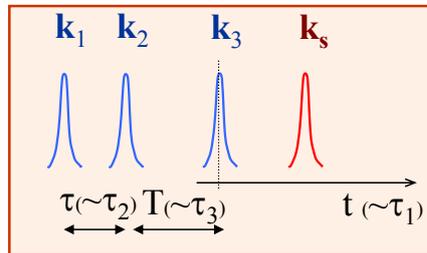


FIG. 1.16 – Schéma d'excitation pour une mesure de $\chi^{(3)}$, mesure cohérente d'un écho de photons.

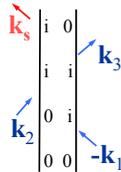


FIG. 1.17 – Un des 8 diagrammes de Feynman (résonnants) associés à une expérience d'écho de photons [49, 50]: on détecte ici le champ de vecteur d'onde \vec{k}_s rayonné par la cohérence $\rho_{i0}^{(3)}$.

dominante des premières publications théoriques [9] proposant ce qui allait devenir la spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier était d'ailleurs de s'affranchir des inhomogénéités du système en «dépliant» le signal sur plusieurs dimensions.

Les groupes qui utilisent la spectroscopie «tridimensionnelle» dans le domaine visible [13] s'intéressent aux interactions solvants-solutés (couplages intermoléculaires) et en particulier à la dynamique de ces couplages.

Dans le domaine infrarouge [21, 23], les ambitions expérimentales se concentrent sur la mise en évidence de couplages entre les modes de vibrations de plusieurs liaisons à l'intérieur d'une même molécule (couplages intramoléculaires), en particulier les vibrations associées à la liaison C=O. Des modélisations variées des couplages et de leurs signatures sur une carte de $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$ [51–53] peuvent être testées de façon précise sur un signal multidimensionnel. Dans un peptide, les fréquences de vibration dans la bande amide I (1600-1720 cm^{-1}) qui correspond aux vibrations de la liaison C=O peuvent être déplacées par de nombreux facteurs: des couplages excitoniques, les charges portées par les chaînes latérales des acides aminés voisins, les liaisons hydrogène intra et extra-moléculaires, etc. L'analyse des couplages dans l'infrarouge par spectroscopie multidimensionnelle pourrait, éventuellement à l'aide d'une modélisation plus ou moins complexe [54, 55], fournir des renseignements sur la conformation tridimensionnelle de petits peptides¹³ [23, 32, 33, 56, 57].

Il convient de noter que la plupart des expériences tridimensionnelles ne présentent en fait que la carte $\Xi_2^{(3)}(\omega_{\tau_1}, \omega_{\tau_2})$ à τ_3 fixé, où ω_{τ_i} est la variable conjuguée par transformée de Fourier du délai τ_i de la figure 1.16. On peut remarquer que les axes spectraux choisis correspondent aux longueurs d'ondes d'excitation (ω_{τ_2}) et d'émission (ω_{τ_1}). Il n'est cependant pas exclu qu'une transformée de Fourier le long de τ_3 apporte également des informations intéressantes.

Le pompe sonde est-il une expérience de spectroscopie multidimensionnelle?

Ce paragraphe discute les différentes notions introduites pour la définition de la spectroscopie multidimensionnelle dans le cas d'une expérience pompe-sonde cohérente résolue spectralement.

13. La liaison peptidique, présente entre chaque acide aminé d'une chaîne peptidique, possède plusieurs bandes de vibrations caractéristiques dans l'infrarouge dont en particulier les bandes amide I (1600-1720 cm^{-1}) et amide II (1450-1600 cm^{-1}) qui correspondent respectivement à des vibrations de la liaison C=O et des liaisons N-H et C-N.

Nous avons insisté précédemment sur la nécessité de détecter en amplitude et en phase le champ émis par l'échantillon étudié. Supposons donc qu'on réalise une expérience pompe-test où l'on mesure de façon cohérente le champ test \mathcal{E}_T avec et sans pompe \mathcal{E}_P . Le signal de l'expérience est donc l'indice différentiel complexe $\Delta\tilde{n}(\omega, T)$ où ω est donné par exemple par un spectromètre (si on se place dans le cas d'une impulsion test mesurée par interférométrie spectrale par transformée de Fourier) et T est le délai entre l'impulsion sonde et l'impulsion test.

La question que l'on se propose de discuter est la suivante : cette expérience (qui utilise une séquence d'impulsions non-colinéaires permettant d'isoler un terme croisé, fournit un signal qui dépend de deux variables et fait intervenir la réponse non-linéaire du troisième ordre de l'échantillon) est-elle une expérience de spectroscopie multidimensionnelle ? Plus précisément : $\Delta\tilde{n}(\omega, T)$ donne-t-elle accès à l'une des 3 projections $\Xi_2^{(3)}$ de la réponse $\Xi^{(3)}$ de l'échantillon ? Les remarques ci-dessous donnent quelques éléments de réponse conduisant à répondre par la négative.

Intéressons nous tout d'abord aux variables de la carte bidimensionnelle $\Delta\tilde{n}(\omega, T)$ obtenue. Il semblerait *a priori* qu'elles soient indépendantes, la résolution spectrale $\Delta\omega$ étant fixée par le spectromètre et la résolution temporelle ΔT par la durée de l'impulsion test. Cependant, tout essai de détection de modifications de l'absorption différentielle plus rapides que le temps de cohérence associé à une raie du spectre d'absorption ($\Delta T < \frac{1}{2\Delta\omega}$), fait apparaître dans le signal pompe-sonde des oscillations de cohérence [58–60]. La même information, par exemple l'évolution temporelle d'une raie d'absorption, se trouve à la fois dans la transformée de Fourier d'un spectre pris à un délai T_0 négatif $\mathcal{F}_\omega[\Delta\tilde{n}(\omega, T_0 < 0)]$ et dans le signal pompe-sonde intégré spectralement $\Delta\tilde{n}(T) = \int d\omega \Delta\tilde{n}(\omega, T)$ [61]. Cela suggère que les deux variables ω et T ne sont pas indépendantes. La résolution du spectromètre ne donne en fait pas la véritable résolution spectrale de ces expériences qui est bien dictée par la durée de l'impulsion test ; ω et T ne sont pas indépendantes mais bien liées par le principe d'incertitude d'où l'apparition d'artefacts.

Par ailleurs le signal pompe-sonde cohérent (le champ détecté dans la direction \vec{k}_T du champ test) résolu spectralement pour plusieurs délais T est égal à

$$S(T, \omega) = \int d\omega_P d\omega'_P \Xi^{(3)}(\omega_P, \omega'_P, \omega_T) \mathcal{E}_P(\omega_P) \mathcal{E}_P^*(\omega'_P) e^{-i(\omega_P - \omega'_P)T} \mathcal{E}_T(\omega_T). \quad (1.56)$$

A la différence du signal d'écho à deux impulsions détecté dans la direction $2\vec{k}_P - \vec{k}_T$, ce signal n'est pas sensible à la différence de phase entre \mathcal{E}_T et \mathcal{E}_P . Comme le montre l'équation 1.56, une telle expérience ne pourra être sensible à des fréquences de résonance $\omega_P = \omega_{20}$ et $\omega'_P = \omega_{10}$ mais seulement à la fréquence différence $\omega_P - \omega'_P = \omega_{21}$.

1.2.4 $\chi^{(5)}$

Expériences résonnantes et non-résonnantes

Nombre de variables pertinentes Dans le cas général pour décrire une polarisation $P^{(n)}$ d'ordre n , il faut une réponse $R^{(n)}$ à n temps (équation 1.3). Dans le cas d'expériences non résonnantes faisant intervenir à la fois des niveaux électroniques et vibrationnels de molécules,

certains de ces temps, τ_2 entre E_1 et E_2 , τ_4 entre E_3 et E_4 et τ_1 entre E_5 et E_s (figure 1.18), ne sont plus nécessaires. Les temps que le système passe dans des cohérences électroniques sont en effet négligeables puisqu'ils sont limités à des temps inversement proportionnels au désaccord par la relation d'Heisenberg

$$\Delta t \sim \frac{1}{\Delta\omega} \quad (1.57)$$

où le désaccord $\Delta\omega$ est l'écart à la résonance $\sim \omega_{\text{électronique excité}} - \omega_{\text{électronique fondamental}} - \omega_{\text{vis}}$. D'un point de vue spectral, le balayage de ces délais devient inutile parce qu'ils correspondent à des dimensions spectrales ω_{τ_1} , ω_{τ_2} et ω_{τ_4} visibles (puisque correspondant à des transitions électroniques) où la réponse $\Xi^{(n)}$ (ici $\Xi^{(5)}$) est lentement variable.

Pour une expérience non-résonnante à l'ordre $2n + 1$ suivant le modèle de la figure 1.18 une fonction $R^{(2n+1)}$ à n temps seulement sera finalement nécessaire pour écrire $P^{(2n+1)}$. Une expérience non-résonnante d'ordre 5 dans le visible est donc reliée à la réponse du deuxième ordre infrarouge.

Écriture de la fonction réponse Pour une excitation résonnante, $R^{(n)}(t_2, \dots, \tau_n)$ contient toute l'information microscopique sur le système étudié et, comme nous l'avons montré dans le calcul page 7, peut être exprimée en fonction de fonctions de corrélation de l'opérateur dipôle μ . Dans le cas d'une excitation non-résonnante, les niveaux électroniques excités ne jouent aucun rôle dans l'évolution du système (cf. équation 1.57). L'Hamiltonien de l'équation 1.12 peut s'écrire dans ce cas comme la somme d'un H_0 qui ne dépend que de l'état fondamental électronique et une interaction [9]

$$W(t) = -\alpha \cdot E^2(t) \quad (1.58)$$

où α est l'opérateur polarisabilité électronique qui agit sur les degrés de liberté vibrationnels dans le sous-espace de l'état électronique fondamental. Cet Hamiltonien effectif permet finalement d'écrire pour la fonction réponse à n temps qui décrit une expérience non-résonnante à l'ordre $2n + 1$ une formule très similaire à l'équation 1.24 où l'on a remplacé l'opérateur dipôle μ par la polarisabilité α [11].

Expérimentalement

La figure 1.18 présente une séquence typique d'une expérience de spectroscopie multidimensionnelle non-résonnante. En général, et comme indiqué sur la figure, seuls les délais τ_3 et τ_5 varient. Les cartes mesurées sont donc des $\Xi_2^{(5)}(\omega_{\tau_3}, \omega_{\tau_5})$.

Les expériences d'ordre 2 (ou 3) présentées précédemment étudient les non-linéarités au plus bas ordre des systèmes émetteurs. Dans ce cas la fonction réponse mesurée $\Xi^{(2)}$ (ou $\Xi_2^{(3)}$) est très directement liée au $\chi^{(2)}$ ($\chi^{(3)}$). Ce n'est plus le cas pour des expériences Raman qui utilisent la séquence d'excitation de la figure 1.18 où c'est la réponse du cinquième ordre du système qui est sollicitée. Sans précautions particulières, le champ signal détecté après une telle séquence est dominé par des effets de cascades [62, 63]. C'est-à-dire que la carte $\Xi_2^{(5)}$ détectée dépend non seulement de $\chi^{(5)}$ mais encore de $\chi^{(3)}$. Deux processus en $\chi^{(3)}$ en

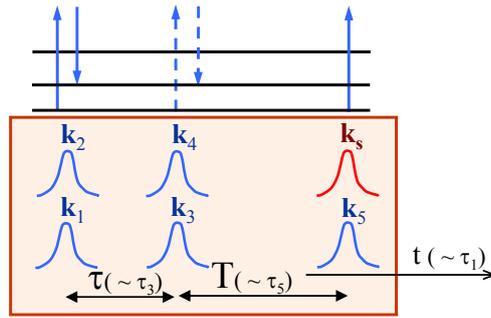


FIG. 1.18 – Schéma d'excitation pour une mesure d'une projection d'un $\chi^{(5)}$ à deux dimensions spectrales, ω_{τ_3} et ω_{τ_5} conjuguées par transformée de Fourier de τ_3 et τ_5 : les fréquences pertinentes sont celles associées aux transitions vibrationnelles.

cascade peuvent en effet générer des champs signaux de même amplitude que le champ signal en $\chi^{(5)}$ rayonné à partir de $P^{(5)}$.

Pour mesurer une réponse en $\chi^{(5)}$ «pure» et débarrassée des phénomènes de cascade [29] il faut par exemple utiliser des géométries d'excitation particulières, des déphasages [30] entre les impulsions de la séquence excitatrice, une détection «hétérodyne» [26] et placer hors accord de phase (voir 3.2.3) chaque étape du phénomène en cascade [27]. On peut également jouer sur des paramètres telle que la polarisation des champs incidents, la longueur et la concentration en chromophore.

et plus ...

Par ailleurs, et suivant le signal non-linéaire que l'on traque, de nouvelles configurations expérimentales (géométrie, délais, longueurs d'onde, détection) provoquent l'émergence de propositions de «nouvelles spectroscopies» toujours plus nombreuses [64]. La mise en œuvre de ces propositions théoriques d'expériences en $\chi^{(7)}$ et plus demeure délicate...

1.3 Que lit-on sur une carte de $\Xi^{(n)}$?

Une carte de $\Xi^{(n)}$, décrivant les propriétés non-linéaires optiques d'un échantillon, peut comme nous l'avons vu dans l'exemple d'une simulation à trois niveaux de la page 10 et dans l'exemple de la figure 1.8 être reliée à des propriétés physiques des systèmes étudiés. Ces systèmes peuvent être des cristaux, des molécules en solution, des puits quantiques. . . L'analyse des positions, des tailles et des formes des structures observées sur une carte de $\Xi^{(n)}$ et leur identification à des couplages et des inhomogénéités du système étudié peut se faire soit de façon directe par un calcul de l'origine microscopique du $\chi^{(n)}$ soit en utilisant une modélisation.

Nous présentons dans cette section quelques exemples expérimentaux illustrant deux idées simples.

1. Un couplage entre deux modes spectraux ω_1^0 et ω_2^0 apparaît comme un ou plusieurs nouveaux pics, la hauteur de ces pics donnant, comme nous l'avons vu dans l'exemple du système à trois niveaux, la force du couplage.
2. La forme du pic donne des indications sur l'inhomogénéité du système.

1.3.1 Couplages

Généralités et définition

De façon très générale, il y a un couplage entre plusieurs éléments constituant un système si le principe de superposition ne s'applique pas, c'est-à-dire si la réponse du système complet ne s'écrit pas comme la somme des réponses de chaque sous-système pris individuellement. La connaissance de l'existence, de la force et de la nature des couplages d'un système donné permet de comprendre la position des raies des spectres unidimensionnels d'absorption et d'émission, déplacées par ces couplages. L'ensemble des interactions entre chaque paire de sous-systèmes apporte une foule d'informations qui peuvent être reliées à la relaxation d'énergie du système global, à sa conformation tridimensionnelle, etc.

La figure 1.19 illustre pour $n = 2$ et pour un système composé de deux sous-systèmes très simples la manifestation d'un couplage sur une carte de réponse $\Xi^{(n)}$.

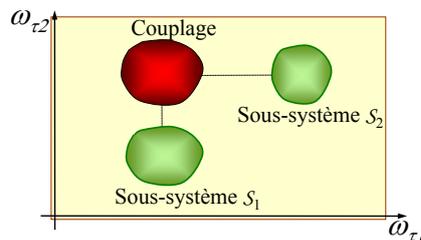


FIG. 1.19 – *Un couplage entre deux sous-systèmes sur une carte de réponse $\Xi^{(2)}$. ω_{τ_1} et ω_{τ_2} sont les variables conjuguées des délais τ_1 et τ_2 de la figure 1.15.*

Sur une carte $\Xi^{(n)}(\omega_2, \dots, \omega_{n+1})$, différents sous-systèmes \mathcal{S}_k peuvent être identifiés à un ou plusieurs pics ($\omega_2^k, \dots, \omega_{n+1}^k$). L'apparition de pics nouveaux voire de double-pics à des

intersections entre une résonance $\omega_l = \omega_l^m$ et une résonance $\omega_r = \omega_r^n$ est la manifestation d'un couplage entre deux sous-systèmes \mathcal{S}_m et \mathcal{S}_n .

Plus précisément, intéressons-nous à un système soumis à un Hamiltonien $H = H_0 + W$ du type de celui de l'équation 1.12 où H_0 est un Hamiltonien indépendant du temps décrivant le système en l'absence de champ électrique. H_0 est diagonalisable dans la base d'états propres $|\psi_j\rangle$. W est une perturbation qui rend possible l'évolution des $|\psi_i\rangle$. Le couplage entre deux états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_k\rangle$ est l'élément de matrice de W entre $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_k\rangle$, $W_{ik} = \langle \psi_i | W | \psi_k \rangle$. $|W_{ik}|^2$ est le taux de transition de $|\psi_i\rangle$ à $|\psi_k\rangle$.

Dans les cas décrits ci-dessous, le système étudié est une molécule (ou une assemblée de molécules). W est l'effet d'un champ électrique sur la molécule, donné par l'équation 1.13 dans le cas d'une excitation résonnante et par l'équation 1.58 pour une excitation non-résonnante. Les états $|\psi_i\rangle$ sont les modes normaux de la molécules qui ont des énergies (des fréquences de vibrations $\omega_{|\psi_i\rangle}$) bien déterminées. Dans l'infrarouge, les modes étudiés sont dominés par des vibrations de liaisons Carbon-Oxygène, Carbone-Azote ou Azote-Hydrogène dans tous les cas expérimentaux à notre connaissance. Dans le cas résonnant, le terme de «couplage» désigne finalement les éléments de matrice de la matrice dipolaire électrique de la molécule dans la base de ses modes normaux. L'existence d'un élément de matrice non-nul entre deux modes signifie qu'il est possible de transférer de l'énergie d'un mode à l'autre.

Oscillateurs couplés Les peptides ou les molécules étudiés par spectroscopie multidimensionnelle dans la suite sont parfois présentés comme des sous-systèmes couplés. Ces sous-systèmes peuvent être des parties différentes de la molécules (deux acides aminés d'un dipeptide) ou des modes différents pour toute la molécule (modes asymétrique et symétrique de vibration de liaisons C=O). L'effet du couplage est alors l'apparition de nouveaux états (*combination bands*) dont l'énergie est déplacée par rapport à la somme des énergies des états qui les constituent.

Exemples

Simulation à 3 niveaux Reprenons la simulation d'un système à deux niveaux de la figure 1.4. La portion de $\chi^{(2)}$ représentée figure 1.20 correspond à un processus de somme de fréquences ($\omega_2 > 0$ et $\omega_3 > 0$). La figure 1.20 indique par des cadres les pics correspondant aux deux sous-systèmes représentés sur la droite. Les pics entourés correspondent quant-à-eux au couplage $\mu_{e_2 e_3}$ (proportionnel à l'élément de matrice de W) entre ces deux systèmes.

Modes symétrique et asymétrique de liaisons C=O La carte de la figure 1.21 est obtenue en réalisant une expérience d'écho de photons (1.2.3) avec des impulsions infrarouges à $4.9 \mu\text{m}$ (2050 cm^{-1}) de 90 fs sur un échantillon de molécules de dicarbonylacétylacétonato-rhodium (I) (RDC) en solution dans de l'hexane. Le signal est ici détecté par interférométrie spectrale après un monochromateur à réseau : cela correspond à un interférogramme pour chaque fréquence d'émission (notée ω_3 sur la figure). La carte bidimensionnelle est donc

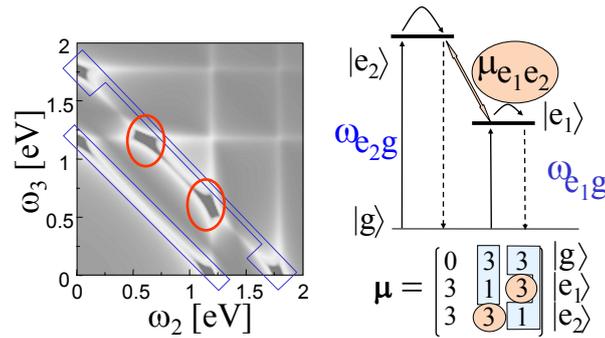


FIG. 1.20 – D’après [12], simulation d’un $\chi^{(2)}(-(\omega_2 + \omega_3); \omega_2, \omega_3)$ dans un système à trois niveaux. Voir aussi figure 1.4.

obtenue après une seule transformée de Fourier du signal par rapport au délai d’excitation τ_2 .

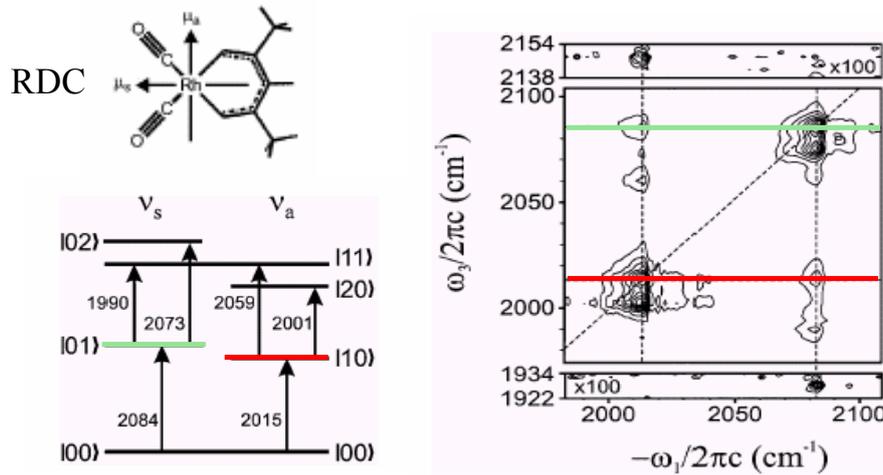


FIG. 1.21 – D’après [21] et [65]: couplage entre les modes (normaux) symétrique (ν_s) et asymétrique (ν_a) d’une molécule de RDC mis en évidence par une expérience d’écho de photons dans l’infrarouge. $-\omega_1$ et ω_3 sont respectivement les variables conjuguées des délais τ_2 et τ_1 de la figure 1.16. Pour cette expérience, $\tau_3=0$.

Les deux systèmes couplés dans ce cas sont les modes de vibration symétrique et asymétriques des liaisons C=O de la molécule représentés respectivement par les deux échelles $|0 i\rangle$ et $|i 0\rangle$ à droite de la figure. Ces deux oscillateurs anharmoniques correspondent aux double-pics sur la diagonale de la carte bidimensionnelle à droite. Le couplage apparaît sous la forme de deux double-pics hors diagonale dont la séparation est déterminée par l’énergie de la *combination band* $|11\rangle$.

Dipeptide La figure 1.22 présente une carte obtenue dans un dipeptide, représenté à gauche : l'acétylproline-NH₂ en solution dans du CDCl₃. Il s'agit également d'une expérience en $\chi^{(3)}$ dans l'infrarouge utilisant des impulsions à 6.25 μm (1600 cm^{-1}) de 120 fs. Le signal est détecté par interférométrie temporelle en utilisant un oscillateur local de référence.

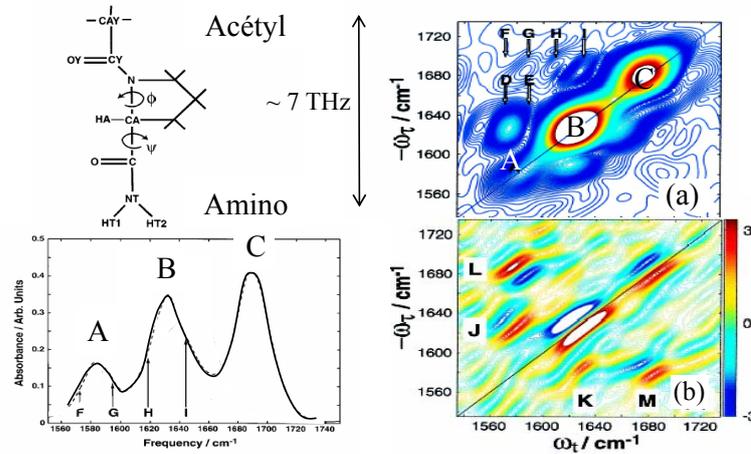


FIG. 1.22 – D'après [57] et [56]. A gauche : Représentation schématique de l'acétylproline-NH₂ et spectre d'absorption unidimensionnel. A droite : Amplitude et partie réelle (pour une configuration particulière de polarisations de la séquence excitatrice) du spectre bidimensionnel de l'acétylproline-NH₂. $-\omega_\tau$ et ω_t sont les variables conjuguées des délais τ et t de la figure 1.16. Pour cette expérience $T=0$.

Le spectre vibrationnel à deux dimensions fait apparaître sur la diagonale $-\omega_t = \omega_\tau$ des pics correspondant à des modes bien précis du dipeptide. Ces modes caractéristiques des sous-systèmes composant le dipeptide apparaissent également dans le spectre d'absorption, en bas à gauche de la figure.

- Le pic A est la bande amide II localisée du côté amino de la molécule ;
- Le pic B est la bande amide I du côté acétyle de la molécule ;
- Le pic C est la bande amide I du côté amino.

Le dépliage du spectre d'absorption le long d'un axe supplémentaire permet d'identifier sur l'amplitude (a) du spectre bidimensionnel plusieurs couplages entre ces modes. La séparation de la partie réelle (b) et de la partie imaginaire met de surcroît en évidence les double-pics dont chacun de ces couplages est constitué. L'amplitude du spectre bidimensionnel présente six pics croisés au lieu de trois car le dipeptide étudié peut adopter 2 conformations différentes et chaque conformation est à l'origine de trois pics de corrélation.

Une carte telle que celle de la figure 1.22 fournit des informations sur les couplages qui dépendent de la force d'interaction, des masses, des distances entre sous-systèmes vibrants. Cette carte est donc caractéristique des structures secondaire et tertiaire du système peptidique. Un ensemble de cartes de ce type pour différents retards donne accès par cette technique à la dynamique des changements structuraux, liée à la fonctionnalité des protéines.

1.3.2 Inhomogénéités

Les figures 1.23 et 1.24 illustrent la façon dont la spectroscopie multidimensionnelle permet de visualiser de façon très intuitive une inhomogénéité dans l'échantillon émetteur étudié. Comme le montre la figure 1.24, dans le cas où le système étudié est constitué de plusieurs

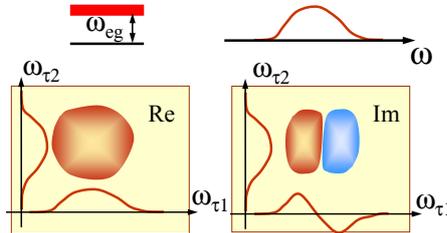


FIG. 1.23 – Représentation schématique des parties réelle (*Re*) et imaginaire (*Im*) de la réponse d'un système à deux niveaux, $|g\rangle$ et $|e\rangle$ dans le cas d'une raie large, homogène. ω_{τ_1} et ω_{τ_2} sont les variables conjuguées des délais τ_1 et τ_2 de la figure 1.15.

systèmes, les réponses multidimensionnelles sont simplement superposées et le pic observé sur le spectre bidimensionnel est allongé le long de la diagonale. Deux exemples expérimentaux

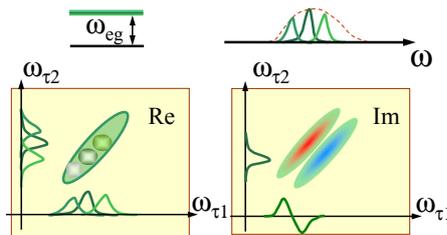


FIG. 1.24 – Représentation schématique des parties réelle (*Re*) et imaginaire (*Im*) de la réponse d'un système à deux niveaux, $|g\rangle$ et $|e\rangle$, dans le cas d'une raie large inhomogène, constituée de plusieurs contributions indépendantes.

d'une telle mise en évidence d'une inhomogénéité dans un échantillon sont donnés figure 1.25.

- A gauche, une expérience d'écho à 800 nm (12500 cm^{-1}) pour des impulsions de 22 fs dans une solution de molécules de colorant. La détection du champ signal est faite par interférométrie spectrale.
- A droite, une expérience dans l'infrarouge de mêmes caractéristiques que celle de la figure 1.22 dans une solution de molécules comportant une liaison peptidique.

1.3.3 Qu'y a-t-il dans la phase d'un $\chi^{(n)}$?

Nous verrons dans la section 3.2.5 que la mesure du module de $\Xi^{(n)}$ peut parfois être plus aisée expérimentalement qu'une mesure complète. Il apparaît clairement dans les expériences

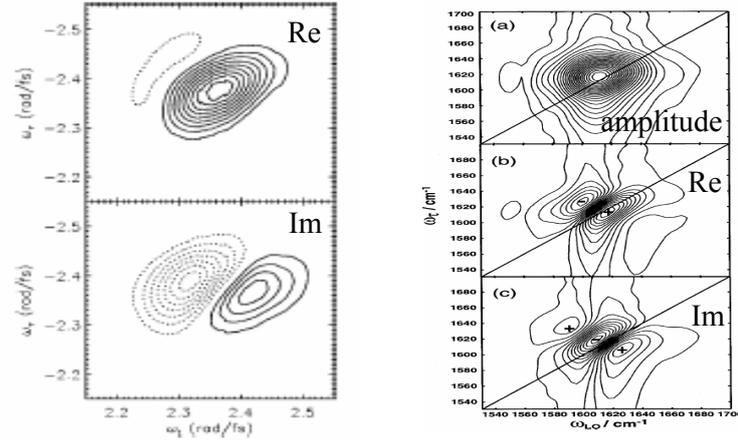


FIG. 1.25 – A droite d’après [13] molécule d’IR 144 dans du méthanol. A gauche d’après [66] N-methylacetamide-D dans D_2O .

à l’ordre 3 présentées ci-dessus que les parties réelle et imaginaire du spectre bidimensionnel peuvent être utilisées pour séparer diverses contributions, faire apparaître des double-pics et en déterminer les sommets avec plus d’exactitude. Il faut donc trouver des techniques expérimentales permettant de bien séparer la partie réelle et la partie imaginaire des transformées de Fourier du signal expérimental [49, 67]. Cela revient à contrôler ou recalibrer les délais temporels utilisés pour l’acquisition de ce signal.

Ajoutons ici que les significations physiques de la partie réelle et de la partie imaginaire des susceptibilités non-linéaires sont différentes. Tout comme les parties réelles et imaginaires de $\chi^{(1)}$ sont liées respectivement à l’indice et à l’absorption, la partie réelle (dispersive) d’un $\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$ ne reflète aucun flux d’énergie de ou vers l’échantillon alors que sa partie imaginaire (diffractive) traduit un échange d’énergie entre l’échantillon et le champ électromagnétique. En revanche, dans le cas d’un processus de somme de fréquences où il n’y a pas de référence de phase, les deux quadratures (la partie réelle et la partie imaginaire) correspondent à une émission.

Rien n’interdit de penser que dans certains cas particuliers, il soit possible de donner des significations supplémentaires aux parties imaginaire et réelle d’un $\chi^{(n)}$: la partie imaginaire du $\chi^{(2)}$ peut ainsi être reliée à des interférences quantiques entre des chemins d’absorption [68].

Il faut enfin remarquer que dès qu’il existe une relation de causalité, il existe une relation de Kramers-Kronig entre les parties réelle et imaginaire du spectre multidimensionnel le long d’une dimension spectrale. Dans une expérience d’écho et pour des excitations en Dirac, il y a bien une relation entre la partie réelle et la partie imaginaire de la carte bidimensionnelle obtenue le long de ω_{τ_1} (mais pas le long de ω_{τ_2})¹⁴. Mais ces relations ne sont plus valables si on ne considère que des portions de la carte de la réponse multidimensionnelle, c’est-à-dire pour des impulsions de durée de l’ordre des temps caractéristiques des processus étudiés [49].

¹⁴. ω_{τ_1} et ω_{τ_2} sont les variables spectrales conjuguées par transformées de Fourier des variables τ_i de la figure 1.15.

1.4 Les multidimensionnelles qui s'ignorent

Nous proposons ici une interprétation «multidimensionnelle» de deux types d'expériences :

1. les expériences de contrôle cohérent qui utilisent une séquence de deux impulsions verrouillées en phase et
2. l'expérience de caractérisation d'impulsion brève d'autocorrélation résolue en fréquence dite «SHG-FROG».

1.4.1 Lien entre le contrôle cohérent et le bidimensionnel

Les expériences dites de contrôle cohérent d'émission utilisent une séquence de deux impulsions excitatrices identiques et verrouillées en phase [69, 70]. La première impulsion crée une superposition des fonctions d'ondes des niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'un système à 3 niveaux représenté figure 1.26. L'oscillation du paquet d'ondes résultant, schématisée figure 1.26 par

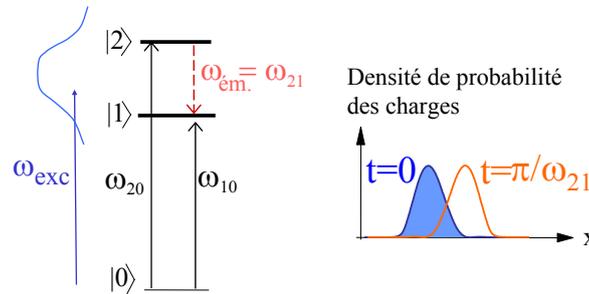


FIG. 1.26 – Représentation schématique du système émetteur pour des expériences du type de [69]. Dans le cas [69], il s'agit des niveaux excitoniques d'une structure à puits quantiques à 10 K. A droite: module au carré de la fonction d'onde de la superposition $\frac{|1\rangle+|2\rangle}{\sqrt{2}}$ aux instants $t = 0$ et $t = \frac{\pi}{\omega_{21}}$

la probabilité de présence du paquet d'ondes à deux instants particuliers, crée une polarisation. Cette polarisation rayonne un champ à la fréquence d'émission $\omega_{\text{ém.}} = \omega_{20} - \omega_{10} = \omega_{21}$. Suivant la valeur du délai τ entre les deux impulsions, l'effet de la deuxième impulsion peut amplifier (jusqu'à 4 fois) ou détruire l'émission due à la première impulsion. La figure 1.27 présente une interprétation spectrale de ce type d'expérience. Nous y avons noté ϕ la différence de phase temporelle entre les deux impulsions excitatrices à la fréquence de résonance ω_{10} du système représenté figure 1.26.

Une telle interprétation permet de bien visualiser comment les oscillations de charges à l'origine du champ rayonné sont directement liées à la différence de phase entre les deux impulsions excitatrices. On ne peut en effet exciter la superposition que dans le cas où les deux résonances ω_{20} et ω_{10} sont excitées. C'est-à-dire que les franges spectrales représentées figure 1.27 ne doivent s'annuler ni en $\omega = \omega_{10}$ ni en $\omega = \omega_{20}$. Par exemple, si on appelle I l'intensité émise à $\omega_{\text{ém.}}$ à la suite d'une seule impulsion excitatrice,

- pour $\tau = k \times \frac{2\pi}{\omega_{21}}$ et $\phi = 0$, l'intensité détectée après la séquence d'impulsions est $4I$

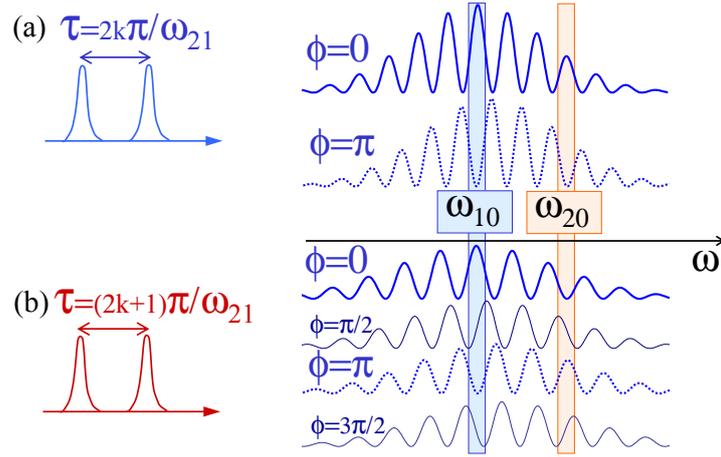


FIG. 1.27 – Interprétation spectrale des expériences de la figure 1.26.

(interférence constructive).

- pour $\tau = k \times \frac{2\pi}{\omega_{21}}$ et $\phi = \pi$, l'intensité détectée après la séquence d'impulsions est nulle (interférence destructive).
- pour $\tau = (k + \frac{1}{2}) \times \frac{2\pi}{\omega_{21}}$ et $\phi = \frac{\pi}{2}$, l'intensité détectée après la séquence d'impulsions est $2I$ (pas d'interférence).

Un balayage du délai τ entre les deux impulsions excitatrices conduit en fait à une oscillation de l'émission aux deux fréquences de résonance ω_{10} et ω_{20} . Dans le domaine spectral, cette oscillation périodique le long de l'axe temporel τ correspond à deux pics aux fréquences caractéristiques ω_{20} et ω_{10} le long de l'axe spectral ω_τ , variable conjuguée par transformée de Fourier de τ . Dans une expérience de contrôle cohérent utilisant une séquence de deux impulsions, le délai τ est donc lié par transformée de Fourier à une «deuxième» dimension spectrale, caractéristique du système étudié. La «première» dimension spectrale $\omega_{\text{ém}}$ est donnée, par exemple, par l'analyse par un spectromètre de l'émission du système. C'est en ce sens que nous rapprochons ces expériences de contrôle cohérent de la spectroscopie multidimensionnelle. Remarquons de plus que la figure 1.27 donne de ces expériences une interprétation spectrale très proche de celle de la figure 1.12.

1.4.2 Une carte FROG...

Un signal FROG (Frequency Resolved Optical Gating) [42] est constitué de l'ensemble des spectres de différentes composantes temporelles du signal à caractériser $E(t)$. Le spectre de l'impulsion filtrée est

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)g(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2, \quad (1.59)$$

où $g(t - \tau)$ est un filtre temporel qui dans le domaine femtoseconde ne peut être obtenu que par un mélange non-linéaire de l'impulsion $E(t)$ avec elle-même. Si la fonction-porte g est obtenue par le biais d'un phénomène du second ordre, il s'agit d'une mesure d'autocorrélation résolue en fréquence ou SHG-FROG [71, 72]. Pratiquement, le champ à la fréquence somme

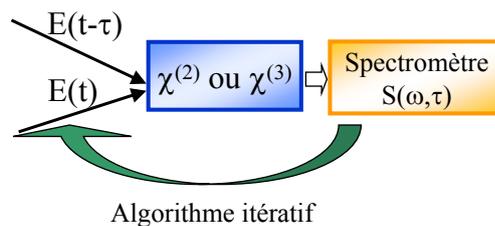


FIG. 1.28 – Principe d'une mesure de FROG. L'axe spectral ω du signal $S(\tau, \omega)$ est fourni par un spectromètre. L'axe temporel par un délai τ entre deux répliques du champ à mesurer.

engendré par deux répliques $E(t)$ et $E(t - \tau)$ non-colinéaires de l'impulsion E à caractériser est envoyé sur un spectromètre suivant le principe de la figure 1.28. La phase spectrale peut alors être extraite du signal expérimental $S(\tau, \omega)$ obtenu en utilisant un algorithme itératif. Ce principe est très proche de celui décrit figure 1.15. Il suffirait en effet de détecter véritablement le champ émis, et non son intensité, pour réaliser une expérience de spectroscopie bidimensionnelle. Cela peut-être fait en utilisant un oscillateur local à la fréquence doublée¹⁵ et en faisant une détection du champ signal par interférométrie spectrale.

La fonction de réponse qui serait ainsi mesurée si l'on connaissait le profil temporel des impulsions utilisées est celle du cristal non-linéaire à l'origine de la somme de fréquences. Bien évidemment, la démarche du FROG est inverse puisqu'elle consiste à déterminer l'impulsion inconnue en supposant la réponse du cristal connue : ce cristal est en général supposé infiniment mince mais sa fonction de réponse peut également être prise en compte [71, 73].

Ces remarques montrent qu'il existe une certaine symétrie [74] entre des expériences visant à caractériser un champ femtoseconde qui ne peuvent être faites que par le biais d'un matériau non-linéaire [45] et des expériences de caractérisation de ces matériaux non-linéaires.

¹⁵. par un cristal suffisamment fin de façon à ce que le support spectral de l'oscillateur local soit celui du champ émis

1.5 Spectroscopie visible-infrarouge à deux dimensions spectrales

Cette section est consacrée à la présentation de la spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge que nous proposons. Nous discutons dans un premier temps l'émission unidimensionnelle par différence de fréquences de trois systèmes susceptibles de fournir des spectres multidimensionnels intéressants. La deuxième partie de cette section résume quelques aspects importants de la spectroscopie bidimensionnelle infrarouge.

1.5.1 Émission infrarouge unidimensionnelle

Toutes les émissions décrites ci-dessous peuvent être décrites à l'aide de la fonction de réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de l'équation 1.46. Ces émissions infrarouges proviennent d'une excitation visible de l'échantillon étudié par une impulsion issue de notre oscillateur Ti:Sa (2.1.1). Les amplitudes et phases spectrales présentées ont été détectées par interférométrie temporelle (2.1.2) grâce à une impulsion de référence obtenue par redressement optique d'une impulsion visible femtoseconde dans du GaAs (2.1.2).

Émission dans un cristal avec accord de phase La figure 1.29 donne le spectre obtenu dans un cristal à l'accord de phase¹⁶. Chacune des fréquences ω_1^0 qui composent le spectre

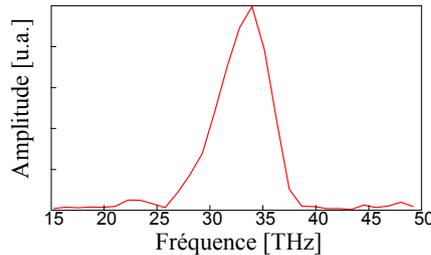


FIG. 1.29 – Spectre infrarouge d'un échantillon de 500 μm d'AgGaS₂, excité par une impulsion de 16 fs à 800 nm.

est obtenue par différence de fréquences entre des fréquences du spectre de l'impulsion visible excitatrice. La relation d'accord de phase impose cependant que seules certaines des paires de fréquences visibles dont la différence fait ω_1^0 seront effectivement utilisées pour la génération infrarouge. La carte bidimensionnelle d'une telle émission permettrait de corrélérer les fréquences visibles absorbées avec les fréquences infrarouges émises.

Émission cohérente d'une nanostructure à puits quantique La figure 1.30 donne les émissions de deux structures à puits quantiques dont la croissance a été effectuée à TRT (Thalès Research Technology), France. À gauche, une structure de 100 puits asymétriques composés de 4.6 nm de Ga_{0.9}In_{0.1}As et de 5.4 nm de GaAs entre des barrières d'AlAs (QW1568). À droite, une structure de 100 puits asymétriques composés de 2.2 nm de

16. Pour plus de détails sur l'accord de phase voir 3.2.3 page 131.

$\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.4}\text{As}$ et de 1.9 nm de GaAs entre des barrières de $\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ (QW1593). Une excitation femtoseconde dans la première structure crée une superposition de niveaux électroniques à l'origine de l'émission. Dans la seconde nanostructure, c'est une superposition de niveaux

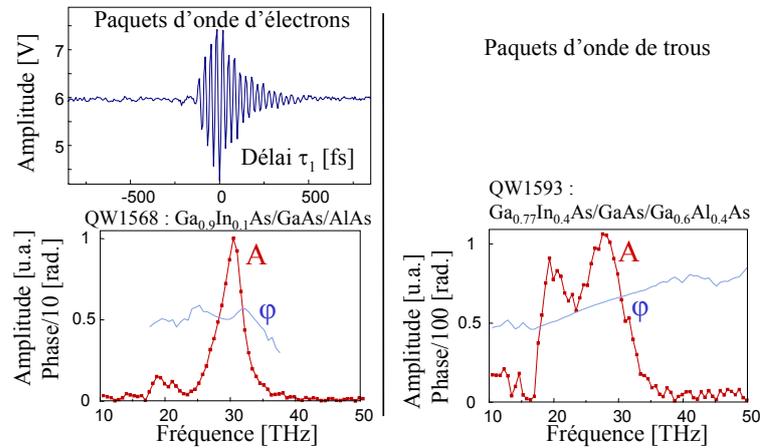


FIG. 1.30 – Émission infrarouge de structures à puits quantiques asymétriques. L'excitation crée des paquets d'ondes à l'origine de l'émission infrarouge. Pour les données de gauche (QW1568) il s'agit de paquets d'onde électroniques, pour les données de droite correspondant au puits (QW1593) dont la structure de bande est donnée figure 1.31, on excite des paquets d'ondes de trous. En haut à gauche : interférogramme représentant la corrélation de l'émission avec une impulsion de référence engendrée dans GaAs (cf. 2.1.2). En bas à gauche : Amplitude (A) et phase (φ) spectrales de l'émission du puits $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}/\text{AlAs}$. A droite : Amplitude (A) et phase (φ) spectrales de l'émission du puits $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$.

de trous qui est excitée suivant le schéma de la figure 1.31. Réaliser le contrôle cohérent de l'émission de ces nanostructures à puits quantiques asymétriques à l'aide d'une séquence de deux impulsions verrouillées en phase (cf. 1.4.1) permettrait de déduire de l'émission la réponse non-linéaire du second ordre des puits. Cette réponse est bien entendu liée à la structure de bandes des puits.

Un peu de biologie La bactériorhodopsine est une protéine bactérienne dont une molécule, le rétinale, a la propriété de s'isomériser après une excitation lumineuse. De nombreuses molécules dont la rhodopsine, présente dans l'œil humain, contiennent cette molécule aux propriétés photochimiques. La réaction d'isomérisation du rétinale (R) dans la rhodopsine est représentée figure 1.32. Dans la bactériorhodopsine le rétinale (bR) passe d'une conformation *trans* à une conformation 13-*cis* après une excitation lumineuse. La bactériorhodopsine est quasi-transparente à 800 nm alors que le pic de son spectre d'absorption est à 560 nm. Nous avons utilisé des échantillons réalisés dans le groupe de G.Groma¹⁷. Ce sont des films de molécules de Bactériorhodopsine déposées sur une électrode de Germanium et orientées sous

17. Institute of Biophysics, Biological Research Centre Szeged, Hongrie

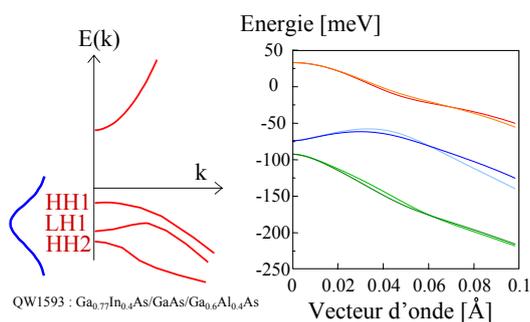


FIG. 1.31 – Schéma de l'excitation de paquets d'ondes de trous par une impulsion femtoseconde dans un puits quantique $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.4}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{As}$ dont la structure de bande est donnée à droite.

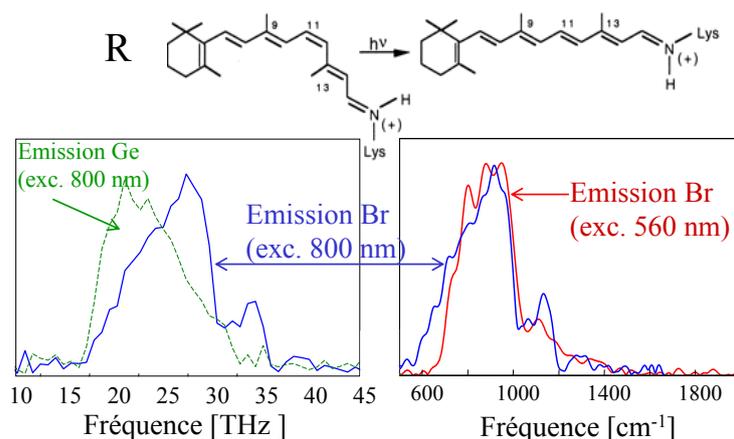


FIG. 1.32 – En haut : réaction d'isomérisation du rétinal (R) : passage de la conformation cis à la conformation trans. En bas à gauche : Spectres d'émission de la bactériorhodopsine après une excitation (exc.) visible hors résonance et spectre d'émission du substrat de Germanium de l'échantillon orienté. En bas : Spectres d'émission de la bactériorhodopsine après une excitation visible hors résonance (800 nm) et à résonance (560 nm). Le spectre à résonance a été obtenu par Jean-Christophe Lambry et Marten Vos, LOB.

un champ électrique. L'orientation des molécules permet d'obtenir un échantillon non centrosymétrique. Les spectres d'émission après des excitations à ces deux longueurs d'onde font apparaître des composantes étroites spectralement autour de 33 THz. L'exploration de ces structures par des méthodes bidimensionnelles permettrait de faire la part entre émission vibrationnelle et absorption à un ou à deux photons.

Oscillation d'un paquet d'ondes ?

La spectroscopie multidimensionnelle et ceux qui la pratiquent se trouvent au confluent de deux langages et de deux disciplines : l'optique non-linéaire et la physique moléculaire. L'une est plutôt tournée vers les outils (le champ électrique et la spectroscopie non-linéaire optique), l'autre vers les systèmes étudiés (molécules, puits quantiques). Comme nous avons essayé de le faire apparaître dans ce premier chapitre, l'optique non-linéaire fournit en effet un formalisme très général qui permet de décrire sans ambiguïté la réponse d'un échantillon (physique, biologique, etc.) donné avec les bonnes variables. Une démarche intéressante mais ambitieuse consiste à effectuer le mouvement inverse, c'est-à-dire à utiliser cette réponse non-linéaire (le spectre bidimensionnel) pour remonter à une information microscopique. La physique moléculaire permet parfois, comme nous l'avons illustré dans la section 1.3, de relier cette réponse non-linéaire aux niveaux d'énergie, à des interactions élémentaires, . . .

Ce travail étudie l'émission infrarouge de divers échantillons en empruntant tantôt à l'un tantôt à l'autre de ces domaines. L'optique non-linéaire est bien adaptée pour décrire l'émission de GaAs, GaSe (section 2.1.2) ou AgGaS₂ (section 3.2.3) que l'on peut rapprocher de l'émission terahertz par «séparation de charges virtuelles» (voir figure 2.6). A l'inverse, le recours à des oscillations de paquets d'ondes figures 1.8 et 1.26 pour décrire l'émission de molécules ou de nanostructures à puits quantiques est plus proche de l'émission du type «séparation de charges réelles» [75–77] dans le domaine terahertz.

Ces deux points de vue peuvent être réconciliés en considérant l'émission par séparation de charges virtuelles comme l'excitation hors résonance d'un paquet d'ondes. En présence d'une excitation lumineuse, le mélange entre l'état fondamental et l'état excité résulte en un déplacement de la fonction d'onde de l'état fondamental, comme indiqué figure 1.33.

La demi-oscillation ultrarapide du retour du paquet d'ondes déformé à l'équilibre est à l'origine de l'émission infrarouge large-bande décrite section 2.1.2. Cette image est valide dans le cas où l'impulsion excitatrice est assez étroite spectralement pour ne pas induire une excitation Raman d'une superposition de deux niveaux vibrationnels $n=0$ et $n=1$. L'image finale comporte deux types d'émissions : une émission non résonnante, électronique et large-bande et une émission résonnante, vibrationnelle, qui peut comporter des structures d'autant plus fines que les temps de déphasage associés aux cohérences excitées sont longs.

La spectroscopie multidimensionnelle peut aider à attribuer des structures fines dans un spectre d'émission tel que celui de la figure 1.32 à des cohérences ou à de l'absorption.

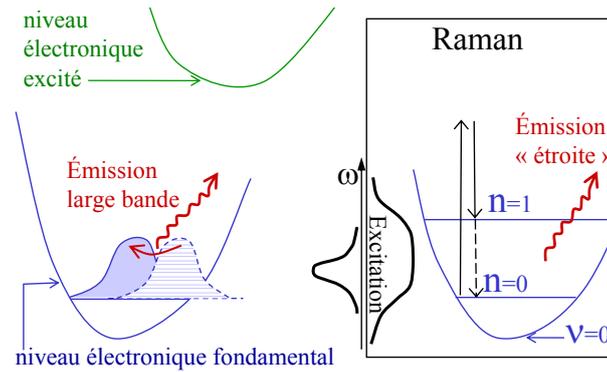


FIG. 1.33 – *Émission large-bande infrarouge résultant de l'excitation hors résonance d'un paquet d'ondes. Encadré: excitation Raman par une impulsion très (extrêmement) large bande d'une cohérence vibrationnelle ρ_{10} émettant une raie fine autour de ω_{10} , où $n=0$ et $n=1$ sont deux niveaux vibrationnels.*

1.5.2 Spectroscopie visible/infrarouge bidimensionnelle

Caractéristiques et spécificités

L'expérience de spectroscopie multidimensionnelle que nous proposons pour étudier, entre autres, les échantillons présentés en 1.5.1 est une expérience de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge. Cette technique nouvelle de spectroscopie multidimensionnelle consiste à mesurer la réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ définie en 1.1.2 pour des fréquences d'excitation ω_2 et ω_3 dans le domaine visible. Après une telle excitation, de nombreux systèmes, parmi lesquels notamment les structures à puits quantiques et les molécules (voir figure 1.8), émettent en effet dans l'infrarouge moyen par le biais de leur réponse non-linéaire du second ordre.

Nous proposons donc de mesurer cette réponse grâce à une séquence de deux impulsions visibles suivant la méthode par transformée de Fourier exposée en 1.1.4. Nous avons donné une interprétation en termes de franges spectrales de cette méthode dans le cas qui nous intéresse figure 1.12 et nous revenons largement sur les détails de sa mise en œuvre dans tout le chapitre 2 et dans la section 3.2. Nous signalons juste ici que cette spectroscopie est applicable pour analyser les émissions infrarouges de tous les échantillons non-centrosymétriques : interfaces, cristaux non-linéaires, molécules orientées, puits quantiques asymétriques, etc.

Comparaison avec les autres techniques multidimensionnelles Dans le cas de molécules, notre technique permet de corrélérer des spectres infrarouges et des spectres Raman vibrationnels au niveau microscopique et au plus bas ordre de non-linéarité. Elle pourrait donc se révéler utile pour comprendre des systèmes moléculaires tels qu'une protéine dans lesquels une excitation électronique (visible) d'un cofacteur actif optiquement place des dipôles vibrationnels en oscillation cohérente [78].

Cette technique serait également éclairante pour l'étude de structures à puits quantiques où l'axe spectral visible est lié aux transitions interbandes (et donc au vecteur d'onde via la relation de dispersion) alors que l'émission due aux transitions intersousbandes est dans l'infrarouge, deuxième axe spectral des cartes obtenues (figure 1.34). Moyennant l'hypothèse

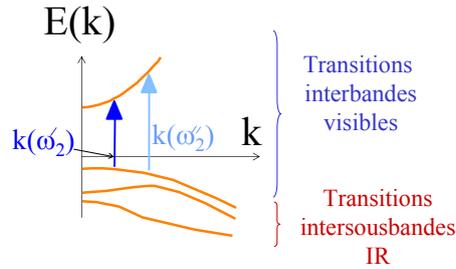


FIG. 1.34 – Structure de bande d’une nanostructure à puits quantiques. Les notations sont à rapprocher de l’interprétation spectrale de la spectroscopie bidimensionnelle infrarouge de la figure 1.12

d’une bande électronique de conduction parabolique dans notre exemple, une carte de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge devrait donner accès à la structure de bande de l’échantillon à puits quantiques.

Forts de notre «catalogue» des techniques existantes (section 1.2) et des résultats marquants exposés section 1.3, nous pouvons maintenant comparer cette nouvelle technique à la technique d’écho de photons dans l’infrarouge, évoquée section 1.2.3. La figure 1.35 montre que la spectroscopie visible-infrarouge permet d’étudier simultanément les couplages électroniques et vibrationnels alors que les expériences «tout infrarouge» sont limitées aux transitions vibrationnelles, les expériences «tout visible» aux couplages électroniques.

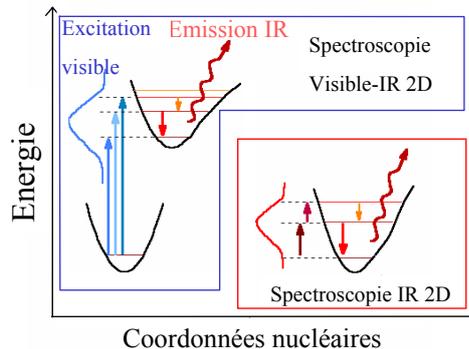


FIG. 1.35 – Comparaison entre la spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge, objet de ce travail, et les expériences d’échos de photons dans l’infrarouge parfois dites «2D IR» des figures 1.21 et 1.22.

Processus d’ordres supérieurs La spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge mesure une réponse non-linéaire d’ordre 2, c’est-à-dire que l’on travaille au plus bas ordre de non-linéarité. Il n’y donc pas dans ce cas de phénomènes de cascades comme dans le cas des expériences évoquées en 1.2.4. Il est cependant envisageable que le champ signal infrarouge détecté provienne de processus de différence de fréquences pairs et d’ordre plus élevé (4, 6 etc.). En toute rigueur les cartes bidimensionnelles obtenues expérimentalement comportent des projections de $\Xi^{(4)}(-\omega_2, \omega_3, -\omega_2, \omega_3)$, $\Xi^{(6)}(-\omega_2, \omega_3, -\omega_2, \omega_3, \dots)$, ...

Cependant, on travaillera en spectroscopie dans un régime d'excitation faible de sorte que :

$$|\chi^{(2)}\mathcal{E}_{\text{exc}}^2| \gg |\chi^{(2n)}\mathcal{E}_{\text{exc}}^{2n}| \quad (1.60)$$

où \mathcal{E}_{exc} est le champ exciteur et n est entier strictement supérieur à 1. Dans le cas général, se limiter au processus non-linéaire de plus bas ordre est donc une bonne approximation. Dans notre cas particulier, nous avons vérifié que la puissance infrarouge émise est proportionnelle au carré de la puissance visible incidente. C'est-à-dire que le processus d'ordre deux est le seul à contribuer à l'émission non-linéaire dans l'infrarouge moyen. La réponse mesurée est donc bien une réponse du second ordre.

Chapitre 2

Mise en œuvre expérimentale

Afin d'identifier les clefs de voûte expérimentales auxquelles ce chapitre est dédié, nous résumons ici le principe d'une expérience de spectroscopie bidimensionnelle dans l'infrarouge tel qu'il se déduit du chapitre 1. Nous revenons plus en détails sur cette procédure dans la section 3.2 du chapitre **Résultats**.

Il s'agit de mesurer la réponse non-linéaire du second ordre d'un matériau qui émet un champ $E_s^{(2)}$ dans l'infrarouge moyen après une excitation dans le visible (figure 2.1).

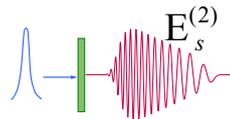


FIG. 2.1 – Champ infrarouge $E_s^{(2)}$ émis par un échantillon non-centrosymétrique après une excitation visible large bande.

Dans le cas d'une réponse du deuxième ordre, il suffit, comme expliqué au paragraphe 1.1.4 page 19, de remplacer l'excitation de la figure 2.1 par une séquence de deux impulsions visibles séparées d'un délai τ_2 variable.

$E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$, le champ dans l'infrarouge moyen émis à la suite de la séquence d'impulsions visibles doit être détecté en amplitude et en phase. Dans le domaine de l'infrarouge moyen, cette détection est à la fois plus fiable et moins coûteuse par interférométrie temporelle. Nous avons donc utilisé la corrélation croisée (utilisant un délai τ_1 variable) entre $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$ et un champ de référence infrarouge $E_{\text{ref}}(t)$.

Une double transformée de Fourier $\mathcal{F}_{\tau_1\tau_2}$ du signal expérimental $S(\tau_1,\tau_2)$ permet d'extraire la réponse pour un processus de différence de fréquences, $\Xi^{(2)}(-\omega_2,\omega_3)$ ¹. Il faut rappeler à ce propos que plus $E_{\text{ref}}(\omega)$ ou la source visible sont large-bande, plus la portion mesurée de la carte spectrale de $\Xi^{(2)}(-\omega_2,\omega_3)$ est grande (voir par exemple l'équation 1.54). Finalement, la figure 2.2 résume la procédure expérimentale à implémenter.

1. $\Xi^{(2)}(-\omega_2,\omega_3)$ calculée en 1.1.2 page 11. Il importe seulement pour la compréhension de ce chapitre de savoir que c'est la grandeur bidimensionnelle que nous voulons mesurer : $\Xi^{(2)}(-\omega_2,\omega_3)$ contient toute l'information sur l'interaction de notre matériau non-centrosymétrique et de la lumière (champ électrique).

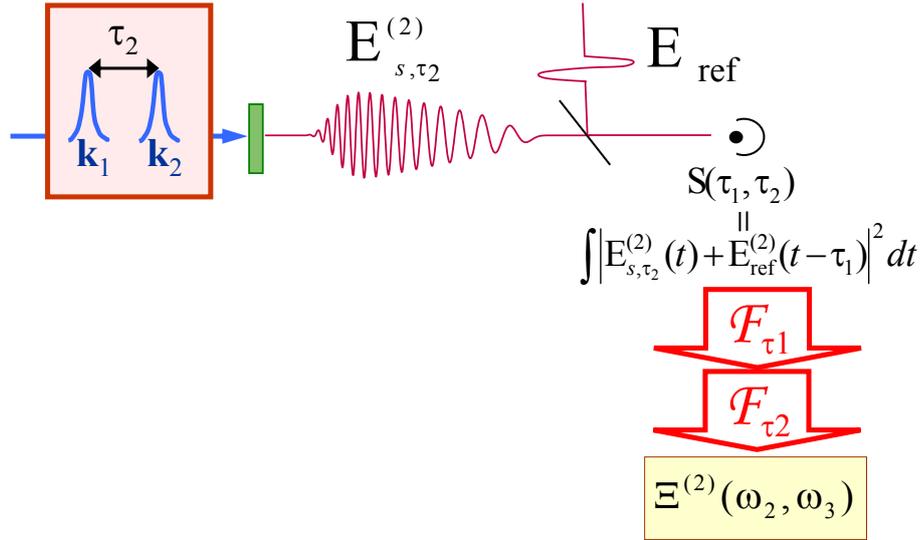


FIG. 2.2 – Procédure expérimentale pour une expérience de spectroscopie femtoseconde bidimensionnelle dans l’infrarouge. Une séquence de deux impulsions (vecteurs d’onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2) séparées d’un délai τ_2 induit le champ infrarouge $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$. La double transformée de Fourier du signal expérimental $S(\tau_1, \tau_2)$ donne accès à la réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$.

Nous avons déjà signalé (1.1.4) que des transformées de Fourier de données irrégulièrement espacées (pas $\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$ irréguliers dans le domaine temporel) aboutiront à une carte bidimensionnelle de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ distordue (voire noyée dans le bruit cf. 2.5.1) dans le domaine spectral. Les séquences d’impulsions séparées par des délais variables τ_1 et τ_2 sont engendrées grâce à des interféromètres dont un des bras comporte un moteur pas-à-pas. Il importe donc de stabiliser ces interféromètres dits interféromètre τ_1 (ou interféromètre infrarouge) et interféromètre τ_2 (ou interféromètre visible).

Toutes ces contraintes expérimentales donnent finalement le plan de ce chapitre qui détaille les aspects techniques et expérimentaux de ce travail.

- La source visible femtoseconde est brièvement abordée en **2.1.1**.
- Les différents aspects (génération, détection) de la source infrarouge large-bande de référence utilisée pour E_{ref} sont rappelés en **2.1.2**.
- La stabilisation interférométrique et sa caractérisation sont décrites en **2.2**. Cette section décrit et discute une méthode *analogique* de stabilisation interférométrique (le signal de contre-réaction envoyé à une cale piézoélectrique compensatrice dans l’interféromètre τ_2 est issu d’un dispositif électronique qui traite de façon analogique un signal optique qui permet de mesurer τ_2 en permanence). Cette méthode de stabilisation et le comptage de franges associé (mesure de τ_2 en continu pendant que ce délai est balayait pendant une expérience bidimensionnelle) ont été utilisés pour obtenir les résultats exposés sections 3.1 et 3.2 du chapitre 3.
- La **section 2.3** propose une méthode *numérique* de stabilisation interférométrique (le signal de contre-réaction envoyé à une cale piézoélectrique compensatrice dans l’in-

terféromètre τ_2 est issu d'un processeur qui traite de façon numérique le signal optique qui permet de mesurer τ_2 en permanence). Ce mode d'asservissement plus souple a permis de réaliser les expériences plus délicates de la section 3.3.

- Nous présentons **section 2.4** une prise en compte de toutes ces délicatesses expérimentales dans un montage plus compact, plus portable et plus stable : le *Chideuportatif*.
- La dernière **section 2.5** présente des méthodes expérimentales pour isoler le terme d'intérêt de l'équation 1.54.

L'annexe B complète ce chapitre technique en discutant les précautions à prendre pour un bon échantillonnage des données expérimentales et les avantages supplémentaires à cet égard de l'asservissement numérique.

2.1 Sources

2.1.1 Source femtoseconde à 800 nm

La source d'impulsions femtosecondes visibles est un oscillateur «fait maison» à modes bloqués fonctionnant à 100-MHz. Le milieu amplificateur est un cristal de Saphir dopé au Titane (Ti:Sa) long de 4.5 mm et pompé par un VERDI - Coherent (Nd-YAG doublé : 532 nm) de puissance 5 W. Cet oscillateur, dans lequel la dispersion de la vitesse de groupe est compensée par une paire de prismes en Silice fondue, fournit des impulsions de 16 à 20 fs et d'environ 3 nJ. Le spectre de ces impulsions, représenté figure 2.3 s'étend de 0.745 μm à 0.885 μm . Ce domaine spectral est qualifié de *visible* ou *optique* dans ce travail. Il est parfaitement adapté à l'excitation de GaAs ou de nanostructures semiconductrices. La phase spectrale des impulsions a été caractérisée en utilisant un montage SPIDER [41] : elle est de l'ordre de 5 fs² ce qui cause un élargissement temporel de l'impulsion négligeable.

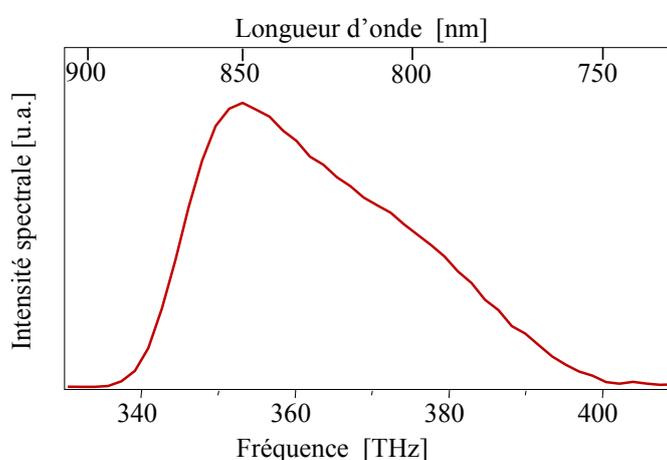


FIG. 2.3 – Spectre de l'oscillateur Ti:Sa mesuré par interférométrie temporelle (voir 2.2.4).

Le blocage de modes est amorcé par un pot vibrant ou un brusque mouvement du dernier² prisme intra-cavité. Il ne nécessite pas d'être entretenu par la suite dans le cas d'un bon réglage de l'oscillateur.

Réglages pour une génération infrarouge optimale C'est ce laser Ti:Sa qui engendre la variation de polarisation rapide à l'origine de l'émission dans l'infrarouge moyen [7] comme expliqué au paragraphe suivant. Le montage comportait au début de ma thèse un système d'extracteur d'impulsions (ou *cavity-dumper*) [79] qui a été retiré dans la mesure où les premières expériences programmées ne nécessitaient ni une cadence plus basse, ni plus d'énergie. Cela a grandement amélioré la stabilité de l'oscillateur donc des impulsions infrarouges obtenues.

Par ailleurs, l'oscillateur bascule entre deux modes de dispersion négative. Le mode le plus difficile à trouver, bien que sensiblement de même énergie que l'autre mode, est plus favorable

2. On repère les prismes en partant du cristal Ti:Sa et en allant vers l'entrée de l'expérience.

à la génération d'infrarouge dans GaAs (donc plus bref). Ce mode n'apparaît que lorsque la sous-cavité est réglée «au plus court» et correspond à une position plus «enfoncée» du deuxième prisme pour une impulsion la plus brève possible.

2.1.2 Source large-bande dans l'infrarouge moyen

Le domaine de l'infrarouge moyen (5 à 20 μm) étudié ici correspond, comme illustré figure 1 page ix, aux niveaux vibrationnels des molécules et des protéines et aux différences de niveaux d'énergie de cristaux non-linéaires ou de nanostructures de semi-conducteurs.

Redressement optique : principe

Le redressement optique est, de même que la génération de seconde harmonique, un processus non-linéaire du second ordre qui résulte de l'interaction d'un champ intense et d'un matériau non-centrosymétrique³ [10].

En supposant que la susceptibilité non-linéaire du second ordre de l'émetteur, $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$, est constante pour tout le spectre du champ excitateur $E_{\text{exc}}(t)$ ($\chi^{(2)}$ non résonnant), la polarisation du second ordre engendrée par la mise en mouvement des charges de l'émetteur par $E_{\text{exc}}(t)$ est

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} E_{\text{exc}}(t)^2 = P_{\text{OR}}(t) + P_{\text{SH}}(t) \\ &= \frac{1}{2} [\epsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}_{\text{exc}}(t) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(t)] + \frac{1}{4} [\epsilon_0 \chi^{(2)} (\mathcal{E}_{\text{exc}}(t)^2 + \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(t)^2)]. \end{aligned} \quad (2.1)$$

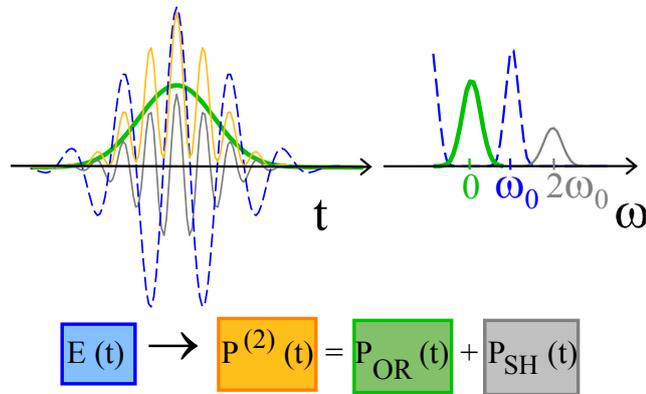


FIG. 2.4 – Redressement optique : la polarisation du second ordre $P^{(2)}(t)$ induite dans un matériau non-centrosymétrique par un champ excitateur $E_{\text{exc}} = E(t)$ (tirets) de fréquence centrale ω_0 est constituée d'un terme de génération de seconde harmonique P_{SH} (pointillés, fréquence centrale $2\omega_0$) et d'un terme de redressement optique P_{OR} (en gras) autour de la fréquence nulle. Ces contributions sont ici représentées dans les domaines temporel (à gauche) et spectral (à droite).

3. i.e. n'admettant pas de centre d'inversion.

Comme le montre l'équation 2.1, la partie dite de redressement optique, $P_{\text{OR}}^{(2)}(t)$, de la polarisation non-linéaire du second ordre $P^{(2)}(t)$ induite dans le matériau est simplement proportionnelle à l'intensité excitatrice $I_{\text{exc}}(t) = \mathcal{E}_{\text{exc}}(t)\mathcal{E}_{\text{exc}}^*(t)$.

Cette polarisation $P_{\text{OR}}^{(2)}(t)$ rayonne à son tour un champ électrique dont la propagation dépend des conditions expérimentales [7]. Dans le cas d'une excitation modélisable par une onde plane et d'un matériau non-linéaire fin (d'épaisseur $100 \mu\text{m}$ ou moins), le champ émis E_{IR} est proportionnel à la dérivée temporelle de la polarisation induite. Dans le domaine spectral cela s'écrit

$$E_{\text{IR}}(\omega) \propto [i\omega] \times \mathcal{F}_t(I_{\text{exc}}(t)). \quad (2.2)$$

Une brusque variation de polarisation diélectrique provoque donc d'après l'équation 2.2 l'émission d'une impulsion électromagnétique de grande largeur spectrale : pour une impulsion excitatrice de 15 fs, le champ électrique engendré $E_{\text{IR}}(\omega)$ a des composantes de fréquences qui s'étendent jusque dans l'infrarouge moyen [80, 81].

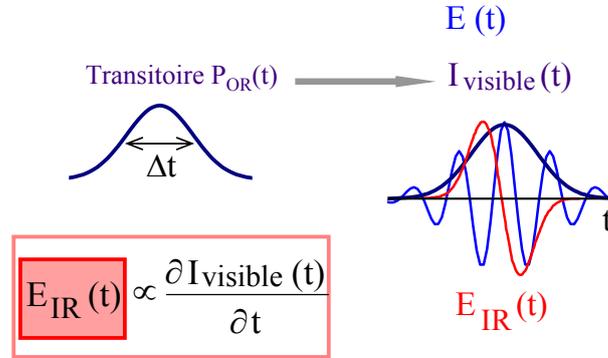


FIG. 2.5 – Principe de la génération d'infrarouge ($\sim 10 \mu\text{m}$) large bande par redressement optique d'une impulsion visible femtoseconde : la fréquence centrale ω_{IR} de cette émission correspond à l'inverse du temps caractéristique du transitoire Δt ; $\Delta t \sim 10 \text{ fs} \Rightarrow \omega_{\text{IR}} \sim 30 \text{ THz}$ soit $\lambda_{\text{IR}} \sim 10 \mu\text{m}$.

De plus, la relation très directe entre la transformée de Fourier de l'intensité de l'impulsion excitatrice $I_{\text{exc}}(t)$ et le champ émis fournit une piste pour réaliser la mise en forme d'impulsions dans l'infrarouge moyen (3.1.2 page 111).

Phase Un deuxième examen de l'équation 2.2 indique de plus que les impulsions infrarouges émises par redressement optique ont une phase relative porteuse-enveloppe ϕ_{IR} bien déterminée [82]. Cette phase dépend du signe du $\chi^{(2)}$ c'est-à-dire de l'orientation du cristal émetteur. La phase temporelle ϕ_{DFG} d'une impulsion émise par différence de fréquences entre deux impulsions E_1 et E_2 de phases absolues respectives ϕ_1 et ϕ_2 vaut en effet $\phi_{\text{DFG}} = \phi_1 - \phi_2$ ⁴. Le redressement optique peut également être vu comme un processus de

4. voir une utilisation de cette propriété pour la stabilisation d'impulsions issues d'un OPA (Amplificateur Paramétrique Optique) dans [83]

différence de fréquences à l'intérieur du spectre d'une impulsion large bande $E_1 = E_2 = E_{\text{exc}}$ d'où la propriété remarquable de la phase ϕ_{IR} .

Cas particulier de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ Le redressement optique tel qu'il est décrit ici correspond à l'application des formules 1.45 et 1.46 ci-dessus dans le cas où :

- le $\chi^{(2)}$ est non-résonant c'est-à-dire indépendant des fréquences. Cela correspond à une réponse temporelle instantanée du matériau.
- le matériau diélectrique utilisé est très mince ou absorbant dans le visible. Ceci revient à faire tendre L vers 0 dans 1.46 et éventuellement à remplacer le terme $\exp(i\Delta k \cdot L) - 1 \rightarrow \Delta k \cdot L$ qui résulte de cette limite par $i\Delta k \cdot L - \frac{L}{L_{\text{abs}}}$ où L_{abs} est la longueur caractéristique d'absorption de l'échantillon.

On retrouve ainsi le résultat de l'équation 2.2 qui donne $E^{(2)}(\omega, L) \propto [i\omega]I_{\text{visible}}$ qui est à la base de l'expérience de façonnage indirect dans l'infrarouge moyen (3.1).

Interprétation physique Dans un matériau non-centrosymétrique, les charges se déplacent plus facilement dans un sens que dans l'autre. La polarisation induite par une excitation oscillante comporte donc un terme pointant toujours dans le même sens : la réponse du matériau est semblable à celle d'une diode (voir partie gauche de la figure 2.6) d'où le terme de «redressement optique» (*optical rectification*).

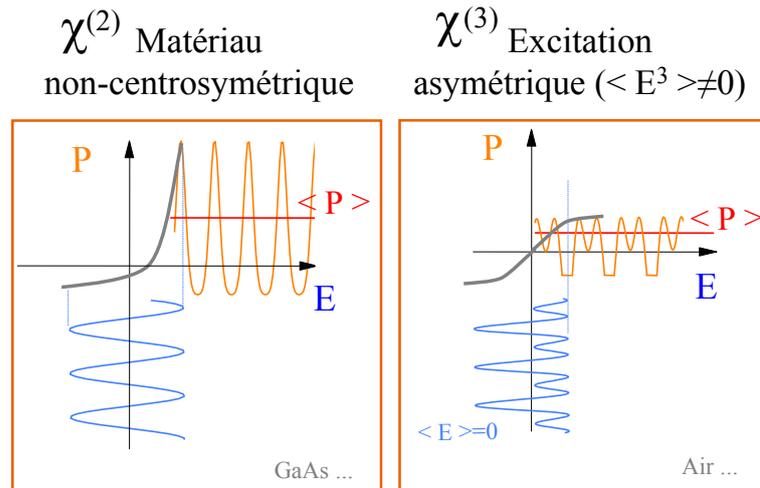


FIG. 2.6 – Principe de génération d'impulsions terahertz par «séparation de charges virtuelles» : comment créer une asymétrie dans la polarisation ? A gauche utilisation du $\chi^{(2)}$ d'un cristal [84] : la réponse du matériau est asymétrique. A droite utilisation du $\chi^{(3)}$ de l'air [85] : l'excitation est asymétrique.

La technique schématisée figure 2.5 utilise un transitoire de polarisation pour la génération d'un champ dont la fréquence centrale est comparable à la largeur de bande. Cette technique est très générale. Elle est à l'origine, en utilisant un transitoire picoseconde, de la génération d'impulsions dans le domaine terahertz [4, 84]. On peut d'ailleurs remarquer que le terme asymétrique de polarisation «pointant toujours dans le même sens» peut provenir d'un $\chi^{(2)}$

mais aussi de l'excitation asymétrique d'un $\chi^{(3)}$ (figure 2.6, à droite) comme il a été démontré récemment dans ce même domaine spectral [85].

Cette parenté entre le domaine terahertz et l'infrarouge moyen, déjà mise à profit dans la discussion 1.5.1, nous sera encore utile en 3.1.3 page 119 dans la discussion sur la mise en forme d'impulsions dans l'infrarouge moyen.

Redressement optique : pratique

En pratique, nous générons notre impulsion infrarouge de référence E_{ref} en focalisant la source femtoseconde visible décrite en 2.1.1 sur une tache d'environ $30\text{-}50\ \mu\text{m}$ de diamètre sur un semi-conducteur ou un cristal non-centrosymétrique. Nous décrivons ici les différentes émissions observées.

GaAs L'Arséniure de Gallium est un composé semi-conducteur, transparent dans l'infrarouge (de 1 à $16\ \mu\text{m}$) mais qui absorbe dans le visible: $E_g = 1.43\ \text{eV}$ à $300\ \text{K}$ ce qui correspond à $846\ \text{nm}$. L'échantillon utilisé dans nos expériences est du type $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ et d'épaisseur $100\ \mu\text{m}$. L'efficacité de conversion visible infrarouge est directement liée au coefficient non-linéaire $d_{\text{eff}} = 100\ \text{pm/V}$. Le spectre de l'émission de notre expérience, obtenu par redressement optique de la source visible décrite en 2.1.1, est représenté figure 2.7. Pour comparaison, cette figure donne aussi le spectre infrarouge obtenu en utilisant un amplificateur paramétrique optique puis un processus de différence de fréquences entre les faisceaux signal et complémentaire (*idler*) dans un cristal biréfringent à l'accord de phase [86].

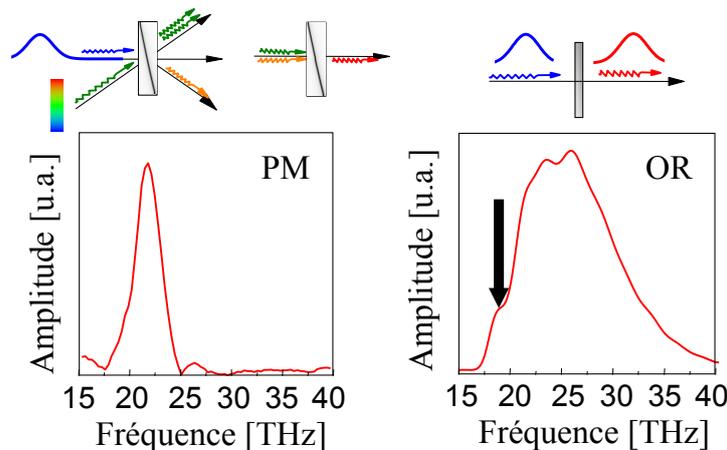


FIG. 2.7 – Comparaison entre les spectres infrarouges obtenus par un processus avec accord de phase (PM) dans un échantillon d' AgGaS_2 et le redressement optique (OR) d'une impulsion de $16\ \text{fs}$ dans un échantillon de GaAs épais de $100\ \mu\text{m}$. La flèche noire indique la coupure du détecteur MCT (cf. 2.1.2).

La largeur spectrale accessible est bien plus importante dans le cas du redressement optique où toutes les fréquences différences entre deux fréquences du spectre excitateur sont engendrées. Le processus d'accord de phase⁵ réduit la bande spectrale au profit d'une plus

5. pour plus de détails sur l'accord de phase voir 3.2.3 page 131.

grande efficacité : avec notre oscillateur le rendement est 10^{-6} pour le redressement optique contre 10^{-5} pour une génération avec accord de phase dans AgGaS_2 qui conduit au spectre de la figure 1.29.

Polarisation du champ émis : Comme le montre un calcul d'émission [7] pour un échantillon de GaAs où le seul coefficient non-linéaire non-nul est $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, l'intensité infrarouge émise est maximale quand la direction $\langle 1,1,0 \rangle$ de l'échantillon⁶ est à $\sim 35^\circ$ de la polarisation du champ excitateur. Le champ infrarouge émis est alors polarisé parallèlement au champ excitateur, c'est-à-dire suivant $\langle 1,1,1 \rangle$ ou $\langle 1,1,\bar{1} \rangle$. Si on prend garde d'orienter le cristal de telle sorte que l'émission infrarouge soit maximale, la polarisation du champ de référence E_{ref} est donc la même que celle du champ excitateur E_{exc} .

L'émission du GaAs étant un phénomène compliqué en raison de l'absorption du faisceau fondamental (voir discussion en 2.1.2 page 60), nous avons choisi d'utiliser un matériau dont l'émission soit modélisable [87] de façon moins délicate.

GaSe Le Sélénure de Gallium est un composé semi-conducteur biréfringent (uniaxe négatif, groupe $\bar{6}m2$), transparent dans le visible et dans l'infrarouge (de 650 nm à 18 μm). L'échantillon utilisé dans nos expériences étant clivé suivant $\theta = 0^\circ$, il faut incliner le cristal de 45° environ pour trouver l'accord de phase de type I ($d_{\text{eff}} = -d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi \sim 61.3 \text{ pm/V}$). La section 3.2.3 page 131 détaille l'émission infrarouge avec accord de phase.

La figure 2.8 démontre l'accordabilité de cette source en même temps que sa grande largeur spectrale. La finesse du cristal (30 μm) autorise en effet une bande spectrale très large pour l'accord de phase. Si le cristal n'est pas assez incliné, l'accord de phase est perdu et l'émission infrarouge est composée de l'émission de la face d'entrée et de celle de la face de sortie [7].

Dans un matériau épais, transparent dans le visible et sans accord de phase ($\Delta k \neq 0$ sur tout le domaine spectral d'excitation) excité par une impulsion visible ($E_2 = E_3 = E_{\text{visible}}$), le terme d'accord de phase entre crochets dans l'équation 1.45 fait en effet apparaître deux contributions au champ infrarouge émis qui correspondent aux deux termes $\exp(i\Delta k \cdot L)$ et 1 du crochet. Au premier ordre en $\omega_0 - \omega_j$, ces deux contributions seront séparées du temps de groupe

$$\tau(\omega_1) = \left. \frac{\partial \varphi(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega_1} = \frac{\Delta k}{\omega_1} L \underset{\text{voir \u00e9q. 3.22}}{\sim} \frac{\omega_1 L}{c} (n_g(\omega_0) - n(\omega_1)) \quad (2.3)$$

au bout de la longueur L de l'échantillon. Ces deux contributions au champ infrarouge émis par un matériau hors accord de phase sont à l'origine de la modulation spectrale très visible sur la courbe 1.

L'inclinaison 3 du cristal correspond au maximum de signal soit environ 9.5 fois plus que dans GaAs . La position 4 semble le meilleur compromis entre largeur de bande et homodynage efficace du signal à détecter.

Polarisation du champ émis : Le cristal est utilisé en type I en configuration dégénérée, c'est-à-dire que nous avons utilisé un seul faisceau visible excitateur polarisé à 45° des axes

6. de type $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$

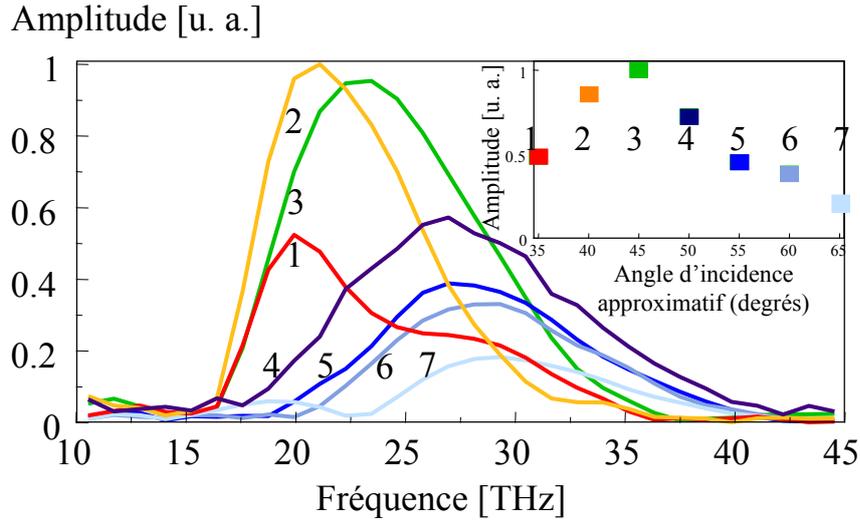


FIG. 2.8 – Accordabilité du cristal de GaSe. Spectres obtenus pour 7 inclinaisons différentes du cristal. Encadré : Intensités spectrales correspondantes. Le détecteur utilisé est le même que pour la figure 2.7

du cristal (voir 3.2.3 page 134). Le champ infrarouge engendré est donc polarisé suivant l'axe ordinaire du cristal de GaSe.

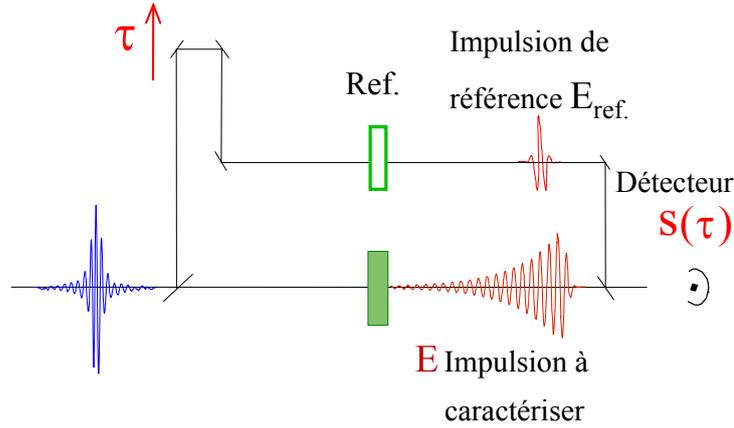
Détection cohérente

Pour pouvoir effectuer la transformée de Fourier par rapport à τ_2 de la collection $\{E_{s,\tau_2}^{(2)}\}$ de champs infrarouges émis à différents délais τ_2 (voir figure 2.2), il faut détecter ces champs complètement, en amplitude et en phase.

Dans le domaine femtoseconde, il existe une multitude de méthodes de caractérisation [88, 89]. Le champ émis étant dans notre cas très faible (typiquement de l'ordre du femtojoule), nous avons eu recours à une méthode de caractérisation linéaire. Nous avons utilisé une technique d'interférométrie temporelle [90] schématisée figure 2.9. Cette méthode utilise un champ de référence E_{ref} dont la connaissance complète permet de mesurer la phase et l'amplitude spectrales du champ inconnu E . Nous avons utilisé les impulsions obtenues par redressement optique dans GaAs ou GaSe que nous venons juste de décrire.

L'interférométrie temporelle consiste à détecter la corrélation croisée entre $E(t)$ champ inconnu et $E_{\text{ref}}(t)$ champ de référence en utilisant un délai variable τ . Pour un détecteur intégrateur de réponse R^7 , le signal expérimental mesuré $S_{\text{total}}(\tau)$ s'écrit [91]

7. $R(\omega)$ est réelle et est donnée par la figure 2.11 pour notre montage.



$$S(\tau) = \int |E_{\text{ref}}(t - \tau) + E(t)|^2 dt \rightarrow E_{\text{ref}}^*(\omega)E(\omega)$$

FIG. 2.9 – Principe de la détection cohérente d'un champ infrarouge inconnu $E(t)$ au moyen d'un champ de référence $E_{\text{ref}}(t - \tau)$ émis par un échantillon de référence Ref.

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(\tau) &= \int R(\omega) \cdot \underbrace{|\mathcal{E}_{\text{total}}(\omega)|^2}_{\mathcal{E}_{\text{ref}}(\omega)e^{i\omega\tau} + \mathcal{E}(\omega)} \frac{d\omega}{2\pi} \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} R(\omega) \cdot \left[|\mathcal{E}_{\text{ref}}(\omega)|^2 + |\mathcal{E}(\omega)|^2 \right. \\ &\quad \left. + 2\text{Re}[\mathcal{E}_{\text{ref}}^*(\omega)\mathcal{E}(\omega)e^{-i\omega\tau}] \right]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Une soustraction de la ligne de base (indépendante de τ) de ce signal interférométrique correspond à soustraire de la somme 2.4 ses deux premiers termes, liés à l'énergie de chacun des champs E et E_{ref} . La transformée de Fourier du terme oscillant restant (ou interférogramme) par rapport à τ donne

$$R(\omega)[\mathcal{E}_{\text{ref}}^*(\omega)\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}_{\text{ref}}(-\omega)\mathcal{E}^*(-\omega)]. \quad (2.5)$$

qui s'écrit aussi

$$\frac{1}{4}R(\omega)E_{\text{ref}}^*(\omega)E(\omega). \quad (2.6)$$

Si la réponse spectrale $R(\omega)$ du détecteur est bien connue et en isolant le terme autour des fréquences positives, on a finalement accès à

$$S(\omega) = \mathcal{E}_{\text{ref}}^*(\omega)\mathcal{E}(\omega). \quad (2.7)$$

L'amplitude de $S(\omega)$ est le produit des amplitudes spectrales du champ référence et du signal, et sa phase est la différence de phases spectrales $\varphi_E(\omega) - \varphi_{E_{\text{ref}}}(\omega)$. Si le champ de référence est connu en amplitude et en phase, $S(\omega)$ fournit donc une mesure complète de $E(t)$.

Détection homodyne : mise en œuvre expérimentale En pratique, le champ infrarouge $E(t) = E_{s,\tau_2}^{(2)}$ émis par notre expérience est détecté comme indiqué figure 2.10. Le principe de cette mise en œuvre expérimentale diffère légèrement de celui présenté figure 2.9 : le champ inconnu, engendré dans l'échantillon représenté par un rectangle plein, est transmis à travers l'échantillon de référence (Ref.).

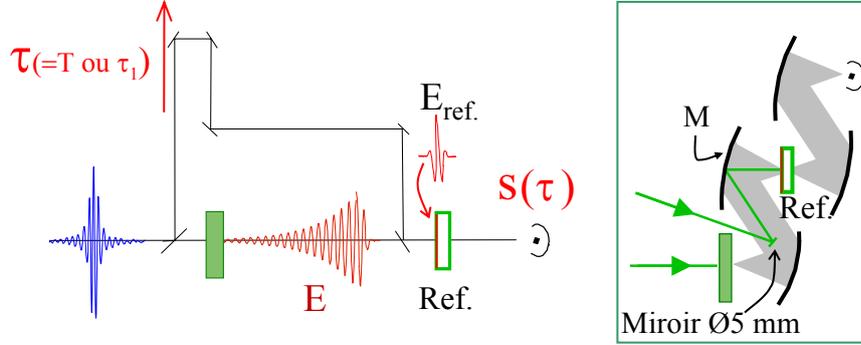


FIG. 2.10 – Principe de la détection cohérente d'un champ infrarouge inconnu $E(t)$ au moyen d'un champ de référence $E_{\text{ref}}(t - \tau)$ émis par un échantillon de référence (Ref.) transparent dans l'infrarouge moyen. Encadré : mise en œuvre expérimentale. M est un miroir parabolique hors d'axe, revêtement en or (Janos, $f \sim 165$ mm). τ est le délai T de l'expérience de mise en forme d'impulsion section 3.1 et le délai τ_1 de l'expérience bidimensionnelle section 3.2.

Le montage expérimental réel est encadré figure 2.10. L'impulsion de référence E_{ref} est engendrée par focalisation d'un faisceau visible dans l'échantillon de référence. La grande différence de divergences entre le faisceau visible et le faisceau infrarouge⁸ permet d'insérer un miroir de 5 mm de diamètre dans le trajet du faisceau infrarouge inconnu sans obturation préoccupante de ce faisceau. Le miroir parabolique M qui focalise le faisceau visible focalise également le champ infrarouge inconnu $E(t)$ sur un point de Ref. . Le contraste des franges du signal $S(\tau)$ dépend de la bonne superposition spatiale et temporelle des 2 champs E_{ref} et E en ce point.

L'équation 2.7 indique que l'amplitude et la phase spectrale de $E_{\text{ref}}(\omega)$ sont nécessaires pour connaître $E(\omega)$ en amplitude et en phase. Dans notre cas cependant, seul le **spectre** de l'impulsion de référence $|E_{\text{ref}}(\omega)|^2$ est connu. Il est en effet obtenu en utilisant deux échantillons de GaAs identiques dans le montage de la figure 2.10 : on mesure alors la densité spectrale de puissance $I(\omega)$ de l'impulsion de référence par spectroscopie par transformée de Fourier

$$S(\omega) = |\mathcal{E}_{\text{ref}}(\omega)|^2 = 2 |E_{\text{ref}}(\omega)|^2 = 2I(\omega). \quad (2.8)$$

Nous faisons donc de plus l'hypothèse que la **phase** de notre impulsion de référence est plate.

– Dans le cas où l'échantillon de référence est GaAs, absorbant dans le visible, le champ

8. Pour des faisceaux laser dont la divergence est limitée par la diffraction, le rapport des divergences α est proportionnel au rapport des longueurs d'onde soit $\frac{\alpha_{\text{ir}}}{\alpha_{\text{visible}}} \sim 12.5$

de référence est un quasi-monocycle engendré dans les premiers microns de l'échantillon de référence (Ref.). La géométrie peu habituelle de l'interféromètre infrarouge de la figure 2.10 permet ensuite la compensation de la dispersion entre le champ signal E et le champ de référence E_{ref} : ces deux champs sont dispersés de la même façon dans l'échantillon référence [90, 92].

Nous avons par ailleurs vérifié que l'absorption par porteurs libres dans GaAs était négligeable i.e. laissait le spectre du champ signal inchangé⁹.

- Dans le cas où l'échantillon de référence est GaSe, transparent dans le visible, le champ émis et donc sa phase spectrale sont parfaitement modélisables suivant l'équation 1.45 de la section 1.1.2.

Les difficultés liées à la détection du champ signal dans le cas particulier de notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle infrarouge sont expliquées en 2.2.1 (page 67) et démontrées en 2.2.5 (page 85). Ces difficultés résident dans le contrôle et la stabilisation du délai entre l'impulsion de référence et le champ signal.

Ces obstacles conduisent à envisager des méthodes alternatives de détection du champ. Les deux paragraphes qui suivent discutent de la possibilité d'utiliser

- d'une part une autre méthode de caractérisation linéaire, l'interférométrie spectrale par transformée de Fourier,
- d'autre part des méthodes de détection directe (méthodes non-linéaires).

Interférométrie temporelle ou spectrale? Une alternative à l'interférométrie temporelle pourraient être une détection par interférométrie spectrale dans l'infrarouge [21]. La stabilisation et le contrôle du délai τ s'est en effet avérée aussi contraignante (voir section 2.2.5) que les précautions à prendre [24, 25] pour mesurer le champ inconnu par interférométrie spectrale par transformée de Fourier [43–45]. Le montage d'interférométrie temporelle a pourtant deux avantages.

- D'une part, il est plus adaptable : il suffit en effet de remplacer un seul détecteur pour mesurer l'émission non-linéaire de l'échantillon dans un autre domaine spectral, c'est-à-dire pour avoir accès à une portion différente de $\Xi^{(n)}$.
- D'autre part, l'interférométrie temporelle est largement utilisée dans l'infrarouge moyen : les détecteurs multicanaux [21, 34] pour ce domaine spectral ne sont en effet ni très fiables, ni particulièrement bon marché ...

Détection directe Il existe deux types de détection directe envisageable pour notre champ signal infrarouge :

1. l'échantillonnage électro-optique [4, 87, 93], spécifique au domaine infrarouge-terahertz et qui permet une mesure directe du champ ;

9. Pour cela nous avons comparé le spectre d'un champ signal obtenu par spectroscopie IRTF par diffraction [7] en utilisant une excitation par deux impulsions visibles non-colinéaires avec le spectre obtenu par une interférométrie temporelle comme décrite ici.

2. les techniques de caractérisation auto-référencées adaptées du domaine visible femto-seconde [89].

Échantillonnage électro-optique

Dans l'infrarouge moyen comme dans le domaine terahertz, la grande longueur d'onde des impulsions permet une mesure directe du champ par échantillonnage électro-optique : une impulsion longue de quelques femtosecondes, tout à fait semblable à celle que nous obtenons avec notre oscillateur, peut en effet constituer une bonne impulsion-porte pour une impulsion quasi-monocycle de période optique 30 fs ($\lambda = 10\mu\text{m}$). Le signal obtenu par échantillonnage électro-optique est cependant très faible : la démonstration de cette technique dans l'infrarouge moyen [87] utilisait un oscillateur puissant (1 W) et demandait une très bonne détectivité ($\Delta I/I = 3 \cdot 10^9 \sqrt{\text{Hz}}$). Une utilisation systématique de l'échantillonnage électro-optique apporte donc des contraintes importantes, c'est pourquoi nous lui avons préféré l'interférométrie temporelle.

Remarquons cependant que dans le cas d'une émission unidimensionnelle (telle que celles présentées en 1.5.1) une seule mesure de ce type serait nécessaire. Les impulsions visibles étant bien caractérisées et une fois l'échantillon utilisé pour la génération de E_{ref} choisi, une mesure de notre champ E_{ref} par cette technique permettrait de s'assurer de la qualité de sa phase spectrale. Cette mesure «une fois pour toutes» permettrait de valider définitivement les mesures par interférométrie temporelle.

Caractérisation auto-référencée

Nous avons écarté pour nos expériences de spectroscopie bidimensionnelle les méthodes de caractérisation directe transposées du domaine visible (type SPIDER [41] ou FROG [42]). Une mesure intrinsèque de ce type, effectuée directement sur le champ signal, ne serait en effet d'aucune utilité pour une expérience de spectroscopie multidimensionnelle : pour chaque séquence excitatrice, caractérisée par les valeurs des délais $\{\tau_i, i > 1\}$, seule la **dérivée** de la phase spectrale du champ signal $E_{s,\tau_i}^{(2)}$ serait mesurée. Rien ne permet de déterminer la constante manquante à une caractérisation complète de la phase spectrale de $E_{s,\tau_i}^{(2)}$. Cette constante dépend en effet de l'ensemble $\{\tau_i, i > 1\}$ des délais et est différente pour chaque séquence excitatrice. Or le module $|E_{s,\tau_i}^{(2)}|$ est insuffisant pour ensuite effectuer les transformées de Fourier par rapport aux $\{\tau_i, i > 1\}$ et isoler la réponse non-linéaire de l'échantillon.

Une mesure par SPIDER homodyne [94] reste néanmoins envisageable. Il faudrait alors partager le faisceau visible en trois faisceaux : $E_{\text{excitation}}$, $E_{\text{conversion}}$ et $E_{\text{référence}}$.

- $E_{\text{excitation}}$ est utilisé pour l'excitation de l'échantillon par la séquence $\{\tau_i, i > 1\}$. Cette excitation conduit à l'émission d'un champ infrarouge $E_{s,\tau_i}^{(2)}(\omega_1)$.
- Un processus de somme de fréquences entre $E_{s,\tau_i}^{(2)}(\omega_1)$ et $E_{\text{conversion}}$, chirpé, dans un cristal mince de réponse bien connue engendre un champ $E_{s,\tau_i}^{(2)}(\omega_{\text{visible}})$ dont l'amplitude et la phase spectrales se déduisent très directement de celles de $E_{s,\tau_i}^{(2)}(\omega_1)$ mais dont la détection, dans le domaine visible, est bien plus aisée.

- Enfin, le dernier tiers de l'énergie visible constitue $E_{\text{référence}}$, champ de référence indépendant des $\{\tau_i, i > 1\}$, qui permet une mesure par interférométrie spectrale du champ $E_{s,\tau_i}^{(2)}(\omega_{\text{visible}})$ (donc de sa phase spectrale et non simplement de la dérivée de cette phase).

Le peu d'énergie du champ signal dans notre cas (quelques femtojoules) pourrait être compensé par la détection homodyne et la grande sensibilité des détecteurs CCD dans le visible.

Détecteur MCT et détection synchrone Le signal est mesuré en utilisant un détecteur photoconducteur HgCdTe ou MCT (*Mercury Cadmium Telluride*) EGG-Judson, refroidi à l'azote liquide (77 K), de surface sensible $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ (le faisceau infrarouge est focalisé sur environ $50 \mu\text{m}$). Il est équipé d'une fenêtre en Germanium (qui arrête le faisceau visible dans le cas de la génération par du GaSe). Sa bande spectrale de sensibilité est donnée par le figure 2.11.

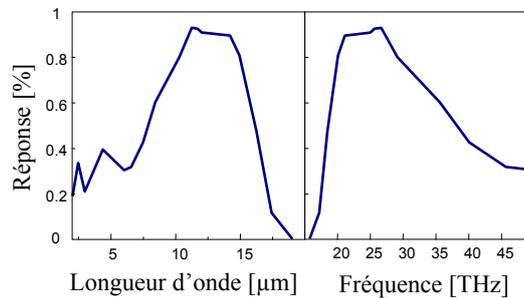


FIG. 2.11 – $R(\omega)$, bande spectrale de sensibilité du détecteur MCT donnée par le constructeur.

Le signal du détecteur MCT est pré-amplifié ($\times 1000$) puis amplifié et filtré par une détection synchrone (EGG) asservie (sauf pour 2.5.3) sur un hacheur mécanique à 1.8 kHz (*chopper* EGG modèle 198) placé sur le faisceau visible.

2.1.3 Diodes laser, He-Ne

La stabilisation interférométrique décrite en 2.2 nécessite des sources laser continues de polarisation bien déterminée. Nous avons utilisé

- une diode laser à 670 nm (Hitachi) 5 mW ;
- une diode laser à 980 nm 50 mW refroidie par un Pelletier à une température stabilisée à 0.01 K et alimentée par une alimentation stabilisée (le tout Thorlabs);
- un laser Hélium-Néon (Coherent) 5 mW.

La stabilité¹⁰ des diodes laser a été un souci constant puisqu'elle conditionnait celle du dispositif décrit dans la section suivante. Nous avons constaté l'extrême et préoccupante instabilité de la diode à 980 nm, démontrée par la figure 2.33, qui semblait moindre à basse température (5° C) et pour certaines plages de puissance émise.

10. et la fragilité eu égard aux perturbations électrostatiques ...

Détection

La détection de franges temporelles engendrées à partir de ces sources continues par des photodiodes est abordée au paragraphe 2.2.2.

2.2 Stabilisation interférométrique, méthode analogique

2.2.1 Position du problème et travaux précédents

La stabilité des interféromètres est cruciale en spectroscopie multidimensionnelle. Même lorsque le champ signal est détecté par interférométrie spectrale (i.e. lorsqu'un contrôle précis à long terme du délai τ_1 n'est pas nécessaire), la détermination précise des délais $\{\tau_i, 2 \leq i \leq n + 1\}$ entre les impulsions excitatrices conditionne l'obtention d'une carte multidimensionnelle exacte.

Stabilisation dans les travaux précédents de spectroscopie multidimensionnelle

Pour la détermination de ces délais τ_i , les travaux publiés font en général état (au mieux) d'une «stabilisation passive». Cette «stabilisation» consiste à soigneusement isoler le montage expérimental (pieds flottants, capots) et à miniaturiser autant que possible les interféromètres de façon à ce que des longueurs de bras soient les plus faibles possibles et que la surface occupée par l'interféromètre soit réduite. La détection du champ signal en revanche est parfois réalisée avec des précautions supplémentaires [29] voire un soin extrême [95] quant à la stabilisation des interféromètres.

Quelques améliorations à la stabilisation passive existent cependant dans la littérature :

1. D. Miller et ses collaborateurs ont de plus développé des optiques diffractives [96] : les différents faisceaux ne font qu'un angle de quelques degrés entre eux et passent par les mêmes optiques ce qui limite l'impact des vibrations ou des fluctuations de l'air.
2. L. Lepetit et M. Joffre [3] ont recalé leurs données en mesurant le délai τ entre leurs deux impulsions visibles non-colinéaires. Ils utilisent pour cela les franges spectrales entre leurs deux impulsions excitatrices. Ces franges sont détectées par un spectromètre comme indiqué figure 2.12. Une transformée de Fourier de ces franges fournit en effet le délai τ . Nous avons utilisé une telle mesure de délai pour caractériser les déplacements réels d'un moteur pas-à-pas en 2.2.3 page 72 (figure 2.18).

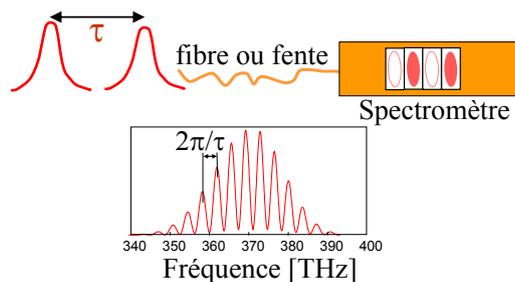


FIG. 2.12 – Utilisation de franges spectrales pour mesurer par interférométrie spectrale le délai τ entre deux impulsions, colinéaires ou non. Dans ce dernier cas, les franges spectrales sont brouillées par des franges spatiales. Pour s'en affranchir, on peut faire diffracter des faisceaux non colinéaires sur une fente ou utiliser une fibre structurée.

3. De même, D. Jonas et ses collaborateurs mesurent les délais entre leurs impulsions visibles par interférométrie spectrale pendant les acquisitions [13] (figure 2.13). A. Tokmakoff et ses collaborateurs [65] utilisent la même technique.

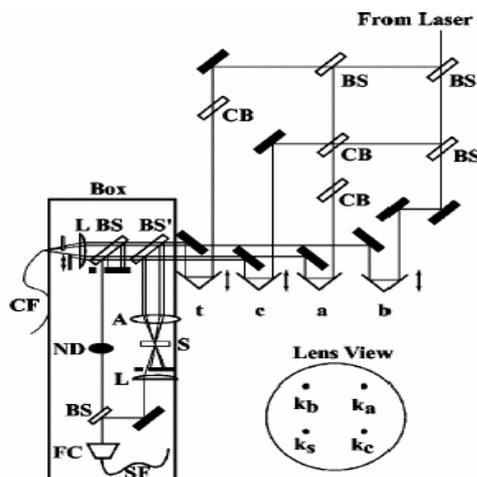


FIG. 2.13 – D'après [13], stabilisation interférométrique passive d'une expérience d'écho dans le visible.

Il faut noter que dans les deux derniers cas, les deux impulsions séparées de τ sont non colinéaires. Il se forme alors des franges spatiales sur la fente d'entrée du spectromètre. Ces franges spatiales se retrouvent sur chaque pixel du détecteur CCD du spectromètre comme le montre la figure 2.14.

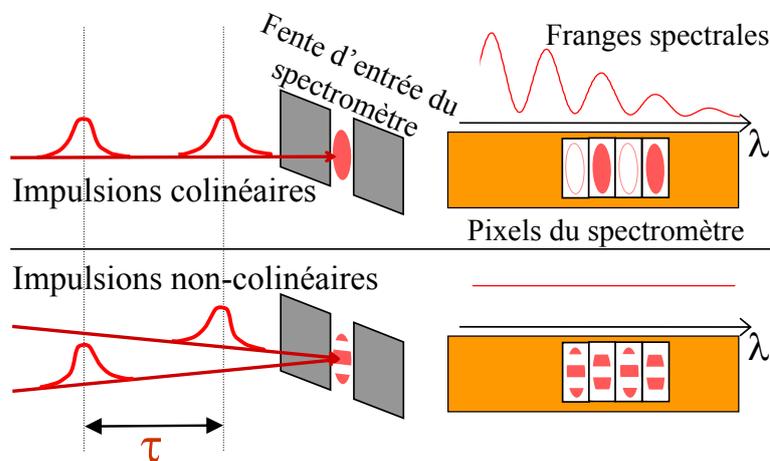


FIG. 2.14 – Les franges spectrales observées dans le cas de deux impulsions colinéaires sont brouillées par les franges spatiales d'impulsions non-colinéaires.

Le signal final, intégré sur toute la surface de chaque pixel, ne fait donc plus apparaître de franges spectrales. C'est pourquoi il faut faire diffracter les faisceaux incidents non-colinéaires sur une fente, de façon à ne sélectionner qu'une seule frange spatiale. C'est la méthode que

nous avons utilisée à la section 2.2.5 page 85 où le signal de franges temporelles $Q_1(\tau)$, intégrale des franges spectrales au délai τ , est brouillé par des franges spatiales.

Pourquoi la stabilité des délais est-elle particulièrement cruciale pour notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge de mesure de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$?

Comme le montrent les cartes de $\Xi^{(n)}$ présentées dans le premier chapitre (figures 1.21, 1.22 et 1.25), une stabilisation imparfaite voire inexistante des délais τ_i permet tout de même de calculer des cartes de $\Xi^{(n)}$ dans des cas expérimentaux sensiblement différents du nôtre.

- Dans les expériences en $\chi^{(3)}$, les imperfections des interféromètres utilisés pour générer les impulsions séparées de délais τ_i peuvent être corrigées en utilisant un signal pompe sonde résolu spectralement [49]:

$$\Delta I_{pp}(\omega_1) = \text{Re}[\mathcal{E}_T^*(\omega_1) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 S_{2D}(\omega_1, \omega_2, \tau_3)] \quad (2.9)$$

ou bien en utilisant le signal détecté dans la direction «anti-écho» $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ [67].

- La communauté des $\chi^{(5)}$ après des premiers articles expérimentaux et théoriques qui représentaient les données dans le domaine spectral [9, 46], ne montre plus maintenant que des cartes temporelles [27, 29, 30, 97] qu'il s'agit de reproduire directement par des modèles. Dans ce cas il n'y a évidemment pas besoin de transformées de Fourier et les phases spectrales des champs détectés ne sont pas exploitées¹¹.
- Il faut enfin signaler que toutes les expériences en $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(5)}$ sont faites en géométrie non-colinéaire. C'est-à-dire que les impulsions de la séquence excitatrice $\{\tau_i, i > 1\}$ sont non-colinéaires. L'utilisation de cette géométrie permet d'isoler facilement le terme croisé auquel on s'intéresse (cf. équation 1.54). Ce terme est dans notre cas brouillé par des termes plus intenses, théoriquement situés dans une autre portion de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ mais qu'une transformée de Fourier sur un axe temporel mal calibré étale dans la zone où le terme d'intérêt devrait être détecté (2.5.1). Nous revenons sur ce point dans la section 2.5 page 102.

La difficulté particulière de l'expérience de spectroscopie à deux dimensions de mesure de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ proposée ici vient précisément du mélange entre deux domaines spectraux : une dimension est en effet dans le visible (excitation) et l'autre dans l'infrarouge moyen (signal). Pour intéressant que ce mélange soit du point de vue de la physique (cf. section 1.5 page 42), il implique que l'on utilise une technique d'acquisition longue combinée à une excitation sensible à des fluctuations de délai. La phase $\Delta\phi$ entre les deux impulsions visibles doit en effet rester constante pendant toute l'acquisition du champ signal. Or un champ signal dans l'infrarouge moyen induit comme nous l'avons vu une détection par interférométrie temporelle, c'est-à-dire une mesure du champ infrarouge émis qui peut prendre quelques minutes. Pendant ces quelques minutes, la stabilité de la différence de phase $\Delta\phi$ doit être

11. mais sont mesurées, une détection homodyne du champ signal étant préférable notamment pour éviter les effets de cascade signalées en 1.2.4.

assurée à $\frac{\pi}{10}$ au moins, ce qui correspond à une stabilité du montage interférométrique (c'est-à-dire du délai τ_2) à

$$\frac{\lambda_{\text{visible}}}{20} = 40 \text{ nm } (\sim 0.13 \text{ fs}). \quad (2.10)$$

Une stabilisation passive était dans notre cas largement insuffisante puisque nous avons pu mesurer des fluctuations typiques de chemins optiques de l'ordre de 300 nm sur notre montage. De plus, l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle nécessite de balayer les délais τ_2 (interféromètre visible) et τ_1 (interféromètre infrarouge). Par exemple, pour atteindre une résolution de $\Delta\omega_2 = 1.75 \text{ THz}$ (58.3 cm^{-1}) sur l'axe ω_2 , τ_2 est balayé sur 570.8 fs. Pour cela, nous utilisons des moteurs pas-à-pas (Newport) de pas $0.1 \mu\text{m}$ ($\Delta\tau_2 = 0.66 \text{ fs}$), contrôlés par le programme d'acquisition.

Pour balayer τ_2 , il faut donc combiner le moteur pas-à-pas à une technique de verrouillage de phase [98, 99] entre les deux impulsions visibles issues de l'interféromètre. «Verrouillage de phase» signifie que la différence $\varphi_1(\omega_0) - \varphi_2(\omega_0)$ (à la fréquence centrale ω_0) entre les phases spectrales de chacune des deux impulsions issues de l'interféromètre est asservie à une valeur constante.

Le moteur effectue l'essentiel du déplacement et une cale piézoélectrique (de $3 \mu\text{m}$ de course) compense les fluctuations de chemin optique et l'incertitude sur la position du moteur.

A la différence de celle du délai τ_2 , la stabilisation du délai τ_1 entre des impulsions dans le domaine de longueur d'onde de l'infrarouge moyen ($\lambda = 10 \mu\text{m}$) ne paraissait pas *a priori* un problème. Les développements qui suivent ont donc été d'abord conçu pour le délai τ_2 entre les deux impulsions visibles. Comme nous le montrons en 2.2.5, il a ensuite fallu adapter ces systèmes au délai τ_1 .

2.2.2 Verrouillage en phase de deux impulsions

Franges spectrales

Le verrouillage de phase entre deux impulsions visibles engendrées par un interféromètre est réalisé en plaçant un miroir d'un des bras de l'interféromètre sur une cale piézoélectrique (PZT). La tension de commande de PZT doit être telle que les mouvements de la cale compensent à chaque instant les fluctuations de l'air, les vibrations et dilatations du montage interférométrique, etc. Pour stabiliser le délai τ entre deux impulsions, il faut donc pouvoir générer un signal d'erreur qui reflète les variations de la différence de chemin optique $c \cdot \tau(t)$ dans l'interféromètre et fabriquer à partir de ce signal d'erreur une tension de commande pour PZT.

Le signal de rétroaction analogique, amplifié (0-1000 V) pour alimenter la cale piézoélectrique de course $3 \mu\text{m}$ ($\sim 10 \text{ fs}$) placée sur notre interféromètre visible, était obtenu sur le montage originel comme indiqué figure 2.15.

Les franges d'interférences spectrales entre les deux faisceaux visibles colinéaires sont dispersées spatialement avec un réseau. Nous mesurons, avec une photodiode Q, l'intensité lumineuse $Q_{\lambda_0}(\tau(t))$ à la longueur d'onde λ_0 . Le signal à une longueur d'onde précise λ_0 est

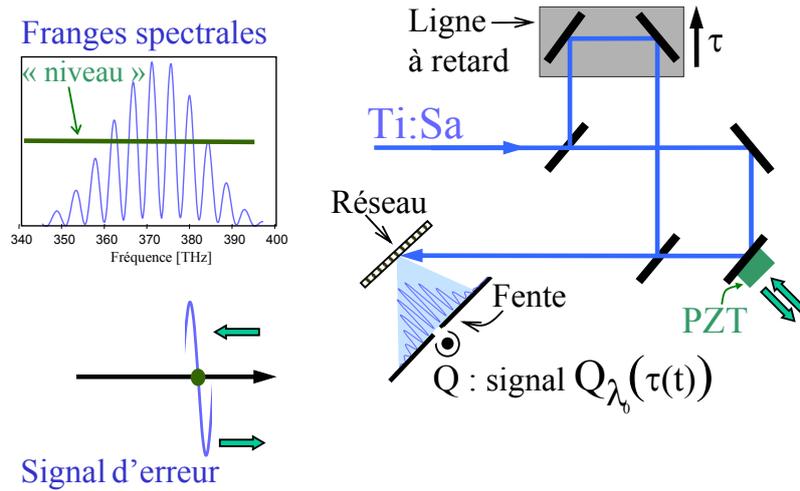


FIG. 2.15 – Utilisation des franges spectrales du laser visible (Ti:Sa) pour une stabilisation du délai τ entre les deux impulsions colinéaires. PZT = cale piézoélectrique - Q = photodiode. Les franges spectrales obtenues peuvent être filtrées à une longueur d'onde λ_0 fixée à l'aide d'une fente. Le signal d'erreur ainsi obtenu est alors utilisé pour fabriquer la tension de commande de PZT et asservir τ à une valeur donnée (point ●).

sélectionné en plaçant une fente devant la photodiode Q :

$$Q_{\lambda_0}(\tau) \propto 1 + \cos(2\pi c/\lambda_0)\tau. \quad (2.11)$$

Le délai $\tau = \tau(t)$ est une fonction du temps reflétant les fluctuations de chemin optique de l'interféromètre que l'on cherche à stabiliser. Il existe alors différentes techniques pour réaliser le verrouillage en phase des deux impulsions.

1. Verrouillage dynamique : On peut faire osciller PZT à une fréquence f (ce qui correspond à un $\tau(t)$ dominé par $\cos(2\pi ft)$). Le signal d'erreur est fourni par une détection synchrone qui démodule à f le signal de la photodiode Q. Ce signal est nul pour des positions de PZT correspondant à une dérivée nulle des franges spectrales. Un asservissement utilisant ce signal d'erreur est donc un asservissement en phase ou en opposition de phase des deux impulsions visibles [98] selon le choix du signe du gain du système d'asservissement. La soustraction d'une constante à la dérivée obtenue permet évidemment de s'asservir en fait à n'importe quelle position, à l'exception des voisinages des points d'inflexion de l'interférogramme (asservissement en quadrature à $\pm \frac{\pi}{2}$).
2. Verrouillage statique : Le signal d'erreur est alors simplement fabriqué par la soustraction d'une valeur constante réglable («niveau») au signal de la photodiode [100].

C'est cette seconde option qui a été choisie pour la réalisation du montage initial, en collaboration avec Lionel Canioni et Bruno Bousquet du CPMOH à Bordeaux. Après la soustraction de «niveau», un signal d'erreur positif conduit à un mouvement de PZT dans un sens, un signal d'erreur négatif induit un mouvement dans l'autre sens. Ainsi des deux points d'équilibre par pseudo-période du signal $Q_{\lambda_0}(\tau)$ où le signal d'erreur est nul, l'un est

stable, l'autre instable. La position de PZT est ainsi asservie à une position arbitraire. Cette position, qui correspond à une valeur précise de τ (c'est-à-dire une valeur précise de la phase relative $\Delta\phi$ entre les deux impulsions) est choisie par «niveau».

Remarquons que la valeur choisie par «niveau» doit néanmoins se trouver à une position de dérivée non nulle sur la courbe $Q_{\lambda_0}(\tau)$ pour pouvoir obtenir un signal d'erreur qui permette un mouvement dans les deux sens. La qualité de l'asservissement sera d'autant meilleure que cette dérivée est grande. Autrement dit, cette méthode est efficace pour une différence de phase temporelle $\Delta\phi$ ¹² entre les deux impulsions autour de $\frac{\pi}{2}$, inapplicable pour un verrouillage en phase $\Delta\phi = 0$ ou en opposition de phase $\Delta\phi = \pi$.

Limitations Comme le montre la figure 2.16, cette technique est de plus en plus difficile à appliquer aux grands délais où les franges, espacées de $2\pi/\tau$, se rapprochent. La taille de la fente utilisée et sa distance au réseau déterminent donc la résolution spectrale pour la détection des franges, c'est-à-dire le plus grand délai accessible.

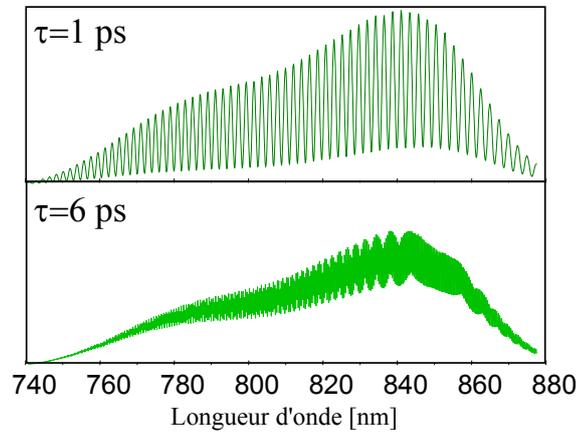


FIG. 2.16 – *Limites de la stabilisation par franges spectrales : le contraste des franges chute à «grands» délais.*

Par ailleurs, des fluctuations de puissance de la source femtoseconde peuvent fausser le système.

Enfin, dans le cas d'un asservissement statique utilisant le signal de l'équation 2.11, le pas temporel d'échantillonnage $\Delta\tau$ est nécessairement un multiple de la période optique T_0 , correspondant à une longueur d'onde λ_0 à l'intérieur du spectre du laser. Autrement dit, la fréquence d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}} = \frac{2\pi}{\Delta\tau}$ est dans le spectre du laser. Nous expliquons dans l'annexe B qu'un signal dont le support spectral est celui du spectre du laser (par exemple un interférogramme temporel caractérisant la source laser) ne sera jamais correctement échantillonné dans ce cas.

Nous avons donc opté pour une technique utilisant une référence stable et indépendante : une diode laser de longueur d'onde λ_{diode} . Le faisceau de la diode se propage dans l'in-

12. $\Delta\phi$ est ici la différence de phase temporelle à λ_0 .

terféromètre en sens inverse du faisceau visible issu de l'oscillateur Ti:Sa comme indiqué figure 2.17.

Franges temporelles

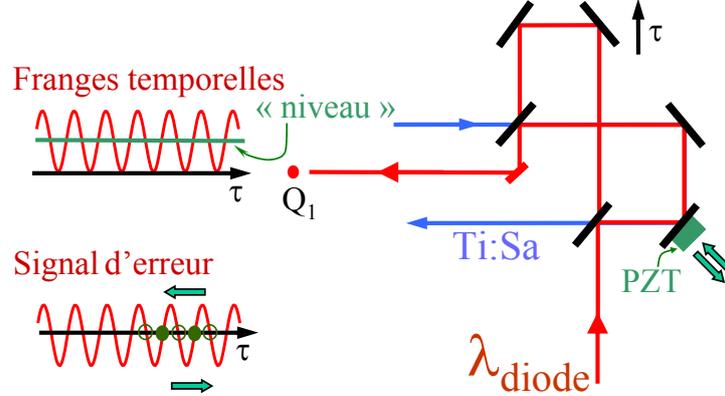


FIG. 2.17 – Schéma expérimental pour la stabilisation et le contrôle d'un interféromètre (délai τ) au moyen d'une diode laser contrapropageante de longueur d'onde λ_{diode} . Le signal d'erreur est obtenu par la soustraction de « niveau » au signal $Q_1(\tau)$. Les points d'équilibre stable y sont signalés par des disques, les points d'équilibre instable sont signalés par des cercles.

La photodiode Q_1 détecte des franges temporelles

$$Q_1(\tau) \propto 1 + \cos(2\pi c/\lambda_{\text{diode}})\tau \quad (2.12)$$

où le délai $\tau = \tau(t)$ est une fonction du temps. Ces franges peuvent servir de nouveau signal de rétroaction pour la cale piézoélectrique [101].

Le délai maximal accessible n'est plus limité par la résolution spectrale du système comme dans le cas précédent mais par la longueur de cohérence (liée à la largeur spectrale) de la diode laser.

La stabilisation statique du signal par cette technique fournit un délai τ (τ_2 dans l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle de la section 3.2) connu à mieux que

$$\delta\tau \sim \lambda_{\text{diode}}/(c \cdot 20) \sim 0.1 \text{ fs } (\sim 30 \text{ nm}). \quad (2.13)$$

Cette précision¹³, à comparer avec la stabilité requise de l'équation 2.10, donne une précision meilleure que $\frac{\pi}{12}$ sur la différence de phase temporelle $\Delta\phi$ ¹⁴ entre deux impulsions à 800 nm.

13. estimée en utilisant la trace d'une figure de Lissajous sur une oscilloscope voir page 75

14. Les fluctuations sur la différence de phase entre les impulsions sont bien sûr données par

$$\delta[\Delta\phi(\lambda_{\text{Ti:Sa}})] = \frac{2\pi \cdot \delta\tau}{\lambda_{\text{Ti:Sa}}} \quad (2.14)$$

Détection des franges temporelles : photodiodes Les franges temporelles des sources continues décrites section 2.1.3 sont détectées par des photodiodes optimisées en collaboration avec Xavier Solinas (LOB). Il s'agissait de trouver un compromis entre une bande passante de l'ordre de 15 kHz (nécessaire pour suivre toutes les variations des franges temporelles) et un gain suffisant pour détecter un faisceau de quelques microwatts dans le cas du système à 980 nm (section 2.2.5 page 89). Pour faciliter le traitement des signaux ensuite fournis à l'électronique d'acquisition ou de comptage, ces photodiodes sont équipées d'un gain variable et d'une soustraction d'une tension constante avant l'amplification, très utiles pour les franges de faible contraste sur fond continu à 980 nm. Enfin, pour limiter les effets spatiaux de perte de contraste des franges temporelles (dus à un mauvais alignement mais aussi à un mouvement de translation imparfait de la cale piézoélectrique), les faisceaux continus sont focalisés sur des surfaces de détection que nous avons choisies aussi grandes que le bruit de la lumière ambiante le permettait.

2.2.3 Contrôle du délai variable entre deux impulsions visibles

La stabilité 2.13 obtenue par notre système d'asservissement combinée à des moteurs pas-à-pas suffisamment fiables suffirait à balayer le délai τ_2 de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle de façon satisfaisante. «Suffisamment fiables» dans la phrase précédente signifie des déplacements des moteurs connus à $0.1 \mu\text{m}$ (1 pas) ce qui correspond à une phase relative $\Delta\phi$ connue à $\frac{\pi}{2}$. Un mouvement de la cale piézoélectrique permettrait d'amener $\Delta\phi$ (resp. τ_2) à la valeur désirée avec la précision $\delta(\Delta\phi)$ (resp. $\delta\tau_2$) donnée par 2.14 (resp. 2.13).

Moteurs pas-à-pas

L'insuffisance de la fiabilité de nos moteurs pas-à-pas est démontrée figure 2.18. Afin de

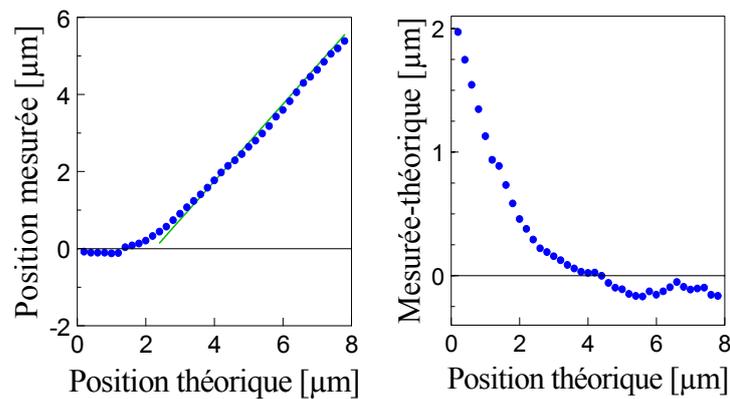


FIG. 2.18 – *Mesure par interférométrie spectrale des déplacements réels d'un moteur pas à pas de pas $0.1 \mu\text{m}$ auquel on demandait des pas réguliers de $0.1 \mu\text{m}$ entre 0 et $8 \mu\text{m}$ (Position théorique). A droite : différence entre la valeur attendue de la position du moteur et sa position réelle. La précision de la mesure est inférieure à la taille des points.*

vérifier la qualité de moteurs pas-à-pas Newport $0.1 \mu\text{m}$, nous avons déterminé la position réelle $\frac{c\tau}{2}$ des moteurs en utilisant les franges spectrales entre deux impulsions séparées d'un délai τ (qui dépend de la position du moteur). La phase spectrale $\varphi(\omega) = \Delta\varphi + \omega\tau$ de la transformée de Fourier des franges spectrales permet en effet d'extraire $\omega\tau$ avec une grande précision : les 1024^{15} points du spectromètre qui détecte les franges spectrales sont utilisés pour la détermination de la pente. La partie gauche de la figure 2.18 montre que le moteur ne se met en mouvement qu'une fois le jeu mécanique rattrapé. Ce jeu (*backlash*) important du moteur peut être pris en compte par le programme d'acquisition, mais on constate de surcroît des fluctuations de la différence entre la valeur attendue et la valeur mesurée de quelques dixièmes de microns. Or une erreur sur la position du moteur de $0.2 \mu\text{m}$ (deux pas) conduit à une différence de chemin optique de $0.4 \mu\text{m}$ soit une différence de phase temporelle $\Delta\phi = \pi$.

Finalement, si on se contente de lever l'asservissement, de déplacer les moteurs puis d'asservir à nouveau, la précision obtenue sur τ (τ_2) sera tout à fait insuffisante. Autrement dit, une fois le déplacement du moteur effectué, il est possible que PZT se trouve asservi (avec une excellente stabilité) sur la mauvaise frange temporelle du signal $Q_1(\tau)$.

Contrôle du délai

Il s'agit donc de suivre exactement les variations de $\tau(t)$ i.e. de connaître à chaque instant le numéro de la frange de $Q_1(\tau)$ (l'ordre d'interférence, voir équation 2.12) où le piézoélectrique est asservi.

Si le sens de variation de la différence de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre est connu ($\tau(t)$ monotone), il suffit de savoir compter les franges du signal $Q_1(t)=Q_1(\tau(t))$ qui correspondent alors aux franges du signal $Q_1(\tau)$ (voir cas 1 figure 2.19). Malheureusement, au déplacement du moteur, monotone et de sens connu, se superposent des fluctuations du même ordre de grandeur : 300 nm de fluctuation typique contre un pas moteur correspondant à 200 nm . Le signal de $Q_1(t)$ seul est donc insuffisant : il ne donne pas le sens de déplacement. Par exemple et comme illustré figure 2.19, un signal d'erreur ($Q_1(\tau(t)) - \ll\text{niveau}\gg$), qui une fois l'asservissement levé à un instant t_0 oscille plusieurs fois du positif au négatif, peut correspondre à plusieurs variations du délai $\tau(t)$. Nous en avons représenté deux :

1. $\tau(t)$ monotone qui correspond par exemple à un moteur qui se déplace en l'absence de fluctuations et
2. $\tau(t)$ oscillant qui correspond par exemple au cas d'un moteur immobile et d'un montage optique déformé par des vibrations mécaniques.

Pour nous affranchir de cette ambiguïté, nous avons donc transformé le montage de la figure 2.17 en celui de la figure 2.20.

Ce nouveau montage, détaillé ci-dessous permet de fabriquer un deuxième système de franges Q_2 , déphasé de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à Q_1 (figure 2.21).

15. En fait un peu moins de 512 à cause du filtrage dans le domaine temporel pour séparer le terme $\mathcal{E}_{\text{ref}}^*(-t) \otimes \mathcal{E}(t - \tau)$ de $\mathcal{E}_{\text{ref}}(t)\mathcal{E}^*(-t + \tau)$ et de la réponse du spectromètre [25].

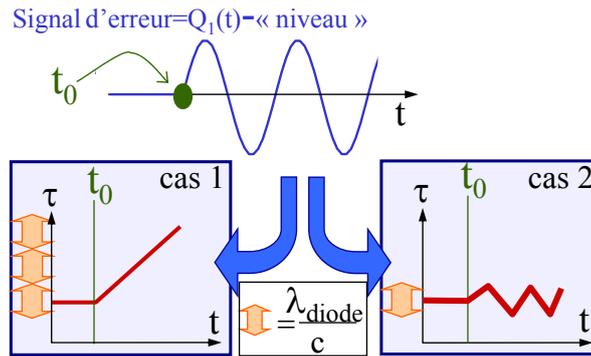


FIG. 2.19 – Ambiguïté de l'interprétation du signal d'erreur $Q_1(\tau(t))$ – « niveau » en termes des variations en fonction du temps $\tau(t)$ du délai τ . Encadré : définition d'une frange temporelle, période du signal $Q_1(\tau)$.

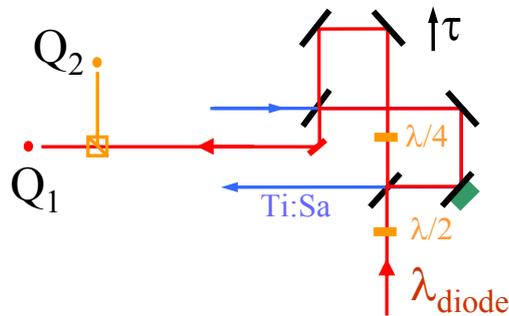


FIG. 2.20 – Schéma expérimental pour la stabilisation et le contrôle d'un interféromètre (délai τ) au moyen d'une diode laser contrapropageante de longueur d'onde λ_{diode} .

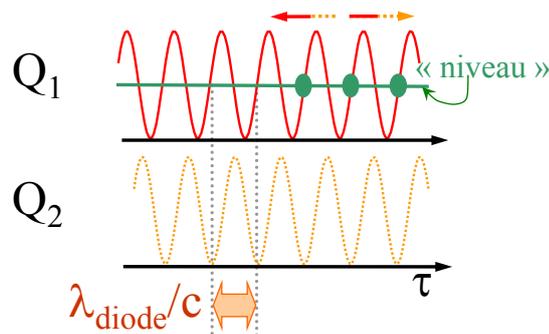


FIG. 2.21 – Franges temporelles Q_1 et Q_2 détectées par les photodiodes de la figure 2.20 pour la stabilisation et le contrôle d'un délai τ entre deux impulsions visibles. Un déplacement « vers la droite » (τ croissant) est caractérisé par un maximum sur Q_1 puis un maximum sur Q_2 . Un déplacement vers les τ décroissants se reconnaît au passage d'un maximum de Q_2 puis d'un maximum de Q_1 .

En pratique, le montage de la figure 2.20 fonctionne ainsi : une lame quart d'onde est placée sur l'un des bras de l'interféromètre et orientée de façon à ce que la polarisation du Ti:Sa, horizontale pour cette discussion, soit suivant un axe neutre. L'ajout de cette lame est donc sans effet (hormis une légère dispersion) sur l'impulsion visible. La diode contra-propageante est polarisée, au moyen d'une lame demi-onde, à 45° des axes de la lame quart d'onde. La composante du champ de la diode polarisée suivant un axe est déphasée de $\pi/2$ par rapport à la composante suivant l'axe orthogonal, une séparation des deux polarisations (avec un cube polariseur par exemple) permet de détecter deux systèmes de franges temporelles (figure 2.21) Q_1 et Q_2 décalés d'un quart de période [102]. Ceci revient finalement à connaître Q_1 et sa dérivée par rapport à τ donc à dissiper l'ambiguïté sur le sens de variation de $\tau(t)$ en tous les points où la dérivée $\frac{dQ_1(\tau)}{d\tau}$ change de signe (où la variation $\tau(t)$ n'est plus monotone).

Figure de Lissajous

La visualisation sur un oscilloscope en XY des signaux $Q_1(t)$ et $Q_2(t)$ (figure 2.22) permet d'observer l'évolution du point de fonctionnement de l'interféromètre dans le plan de Fresnel. Cette «figure de Lissajous» est tout à fait instructive :

- en mode libre (pas de signal envoyé à la cale piézoélectrique), elle permet d'estimer les fluctuations de $\tau_2(t)$ à presque un demi-cercle (soit environ 1 fs) à une fréquence caractéristique d'environ 500 Hz ;
- en mode asservi, la taille de la tache obtenue renseigne sur la précision de l'asservissement.

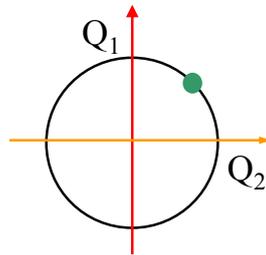


FIG. 2.22 – Q_1 en fonction de Q_2 (notations de la figure 2.20). Le point n'est pas un point d'asservissement mais représente une valeur de τ .

Électronique de comptage

Ces deux systèmes de franges sont envoyés vers une électronique (Xavier Solinas-LOB) dont le compteur fonctionne comme expliqué figure 2.23. Les signaux $Q_1(t)$ et $Q_2(t)$ détectés par les photodiodes de la figure 2.20 sont transformés en signaux carrés. Nous avons choisi d'utiliser Q_1 pour l'asservissement et Q_2 pour le comptage de franges. Si l'électronique détecte un flanc montant sur Q_2 et à condition que $Q_1=0$, le compteur compte «-1». Si l'électronique détecte un flanc descendant sur Q_2 et à condition que $Q_1=0$, le compteur compte «+1». Le compteur (en fait un microcontrôleur Motorola MC68HC811E2) communique au programme

d'acquisition via une interface série le numéro de la frange du système Q_1 , repérant ainsi la valeur du délai τ_2 de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle.

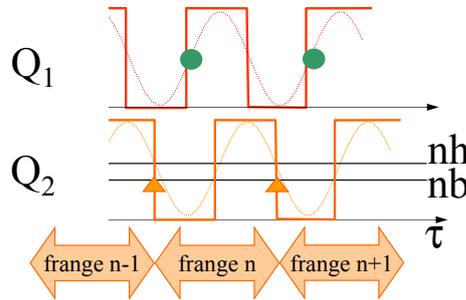


FIG. 2.23 – Les franges temporelles Q_1 et Q_2 détectées par les photodiodes de la figure 2.20 sont transformées en signaux carrés en utilisant les seuils nh et nb . Q_1 sert pour l'asservissement, Q_2 pour le comptage de franges. Les triangles signalent les flancs de Q_2 qui marquent un changement de numéro de frange. L'hystérésis introduite par l'existence de deux niveaux nh et nb distincts permet de s'affranchir de petites fluctuations rapides sur la puissance de la diode laser et de l'électronique de détection.

Un examen de la figure 2.23 révèle par ailleurs qu'il faut prendre garde à utiliser pour la stabilisation statique (asservissement) un système de franges différent de celui utilisé pour le comptage de sorte que la position asservie du piézoélectrique ne se trouve pas à un emplacement de changement de numéro de frange mais bien au milieu d'une frange. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser Q_1 pour produire le signal d'erreur du système d'asservissement, comme mentionné plus haut.

Procédure de mesure d'un signal $S(\tau_2)$

Le suivi permanent des signaux de $Q_1(t)$ et $Q_2(t)$ permet de connaître $\tau = \tau_2$ à tout moment. Le plus petit pas temporel accessible par cette méthode est $\Delta\tau_{2\min} = \lambda_{\text{diode}}/c$. Expérimentalement, le programme d'acquisition communique avec les moteurs (via un bus GPIB), la détection synchrone (via GPIB) et le microcontrôleur (via RS232) de l'électronique de comptage qui pilote aussi l'asservissement (débrayage, embrayage et signe du gain) comme indiqué sur le schéma de principe 2.24.

L'acquisition d'un signal $S(\tau_2)$ où τ_2 est échantillonné tous les $\Delta\tau_2$ (multiple de $\Delta\tau_{2\min}$) se fait ainsi :

1. Asservissement levé, le programme demande au moteur un déplacement de longueur $c \cdot [\tau_{2\text{actuel}} - \tau_{2\text{requis}}]$ (où $\tau_{2\text{requis}} = k \times \Delta\tau_2, k \in \mathbf{Z}$) ;
2. Asservissement embrayé (la cale piézoélectrique est déplacée jusqu'au point d'asservissement le plus proche), le programme interroge le microcontrôleur pour connaître la valeur réelle de τ_2 ;

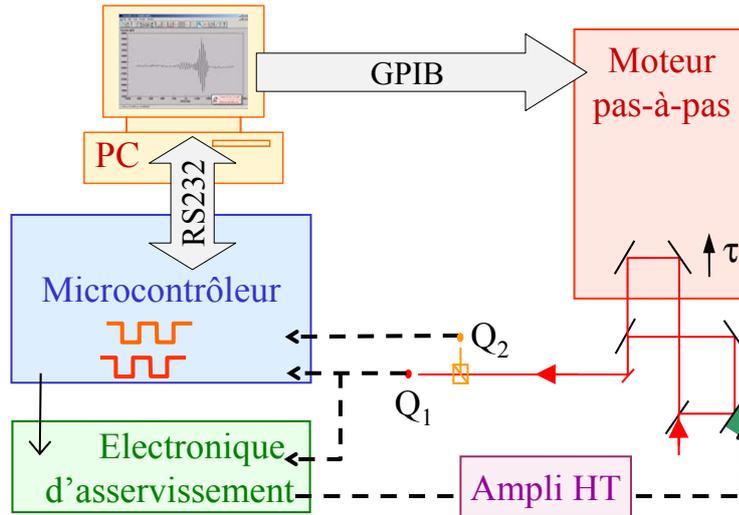


FIG. 2.24 – Schéma de principe du contrôle du délai : le PC commande le moteur pas-à-pas et reçoit l'information «numéro de frange» du microcontrôleur. Le programme d'acquisition pilote également l'électronique d'asservissement via le microcontrôleur et peut changer le signe du gain pour un comptage à la demi-frange.

3. – Si cette valeur est bien $\tau_{2\text{requis}}$, le programme fait l'acquisition de la valeur de $S(\tau_2)$ en interrogeant la détection synchrone, attend un temps T et recommence à l'étape 1 pour le point suivant ($k=k+1$).
- Si cette valeur est différente de $\tau_{2\text{requis}}$, le programme recommence la procédure à l'étape 1.

Pour nos conditions expérimentales, le nombre d'itérations pour l'acquisition de chaque point était en moyenne de 3 ou 4. Le temps d'attente T dépend du temps d'intégration de la détection synchrone (100 ms ou 300 ms pour la plupart des expériences) et du temps de communication GPIB : il est en général choisi à 300 ms.

Cette électronique, combinée à un système d'asservissement amélioré, permet de réaliser des expériences d'interférométrie temporelle d'une exceptionnelle précision (10^{-2} fs) sur la partie visible du montage expérimental.

Le plus petit pas temporel $\Delta\tau_{2\text{min}}$ fournit une fenêtre spectrale

$$\Omega_{\text{éch}} = \Omega = 2\pi/\Delta\tau_{2\text{min}} \quad (2.15)$$

tout à fait suffisante pour la plupart de nos mesures¹⁶. On peut cependant agrandir encore la fenêtre spectrale par une modification minimale de l'électronique.

16. Pour tout ce chapitre, nous avons fait l'amalgame entre la fréquence d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}}$ et la fréquence d'asservissement Ω_{lock} . Toutes les expériences (sauf figure 2.33) qui sont présentées ici ont un pas d'échantillonnage $\Delta\tau = \Delta\tau_{\text{min}}$ donc $\Omega_{\text{éch}} = \Omega_{\text{lock}}$ d'après les définitions de l'annexe B. Pour une compréhension approfondie de la figure 2.33, on consultera l'annexe B et les exemples qui y sont donnés.

Agrandissement de la fenêtre spectrale : comptage à la demi-frange

Le programme d'acquisition peut en outre commander l'électronique d'asservissement de façon à changer le signe du gain appliqué au signal de rétroaction envoyé au piézoélectrique. Comme le montre la figure 2.25,

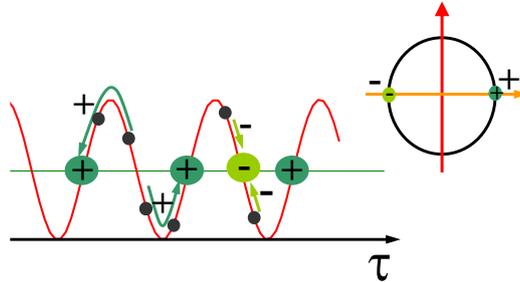


FIG. 2.25 – En changeant le signe du gain (de + à -) on peut asservir sur un «flanc descendant» des franges temporelles. A droite, positions d'asservissement repérées dans le plan de Fresnel de la figure 2.22.

- pour un gain d'un certain signe (+) correspondant à un numéro de frange $c \cdot \tau_{2\text{requis}} / \lambda_{\text{diode}}$ entier, les positions d'asservissement se situent sur les flancs «montants» de Q_1 (positions d'équilibre stable de la figure 2.17) ;
- pour un gain de signe (-) (si le numéro de la frange demandée est demi-entier), les positions d'asservissement se trouvent sur les flancs «descendants» de Q_1 : les positions d'équilibre stables pour un gain (+) sont instables pour un gain (-) et vice-versa.

De cette façon, $\Delta\tau_{2\text{min}} = \frac{\lambda_{\text{diode}}}{2c}$.

Utiliser le signal Q_2 pour l'asservissement peut encore doubler la taille de la fenêtre spectrale. On peut même imaginer de changer la position d'asservissement (correspondant à la quantité de signal notée «niveau» figure 2.21) pour pouvoir asservir à une valeur du délai τ_2 arbitraire (voir figure 2.26).

Toutefois, compte tenu de la complexité croissante d'un tel schéma analogique, nous avons préféré orienter le système «nouvelle génération» vers la voie du numérique (voir section 2.4).

2.2.4 Caractérisation et applications du système de stabilisation

Mesure du spectre du Titane-Saphir

Demi-frange La figure 2.27 présente un exemple d'asservissement à la frange (C_1) et à la demi-frange ($C_{\frac{1}{2}}$). Elle correspond à une expérience d'interférométrie temporelle de l'oscillateur Ti:Sa réalisée en plaçant une photodiode visible à la sortie de notre interféromètre stabilisé et contrôlé. La figure 2.27 comporte trois interférogrammes parfaitement superposés. L'excellente reproductibilité des interférogrammes démontre le bon fonctionnement de notre système d'asservissement et de contrôle des délais.

La période temporelle de l'impulsion issue de l'oscillateur est 2.66 fs et le pas temporel des acquisitions est $\Delta\tau = \Delta\tau_{2\text{min}} \sim 2.23$ fs pour le cas C_1 ou 1.12 fs pour le cas $C_{\frac{1}{2}}$. Comme nous

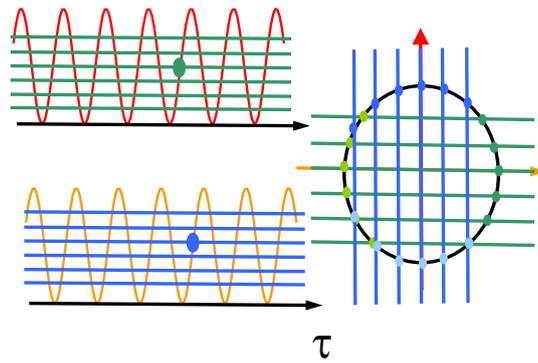


FIG. 2.26 – Pour asservir la phase à une position arbitraire dans le plan de Fresnel 2.22, il faut utiliser alternativement Q_1 et Q_2 (resp. Q_2 et Q_1) pour l'asservissement (resp. le comptage de frange) et changer le niveau d'asservissement. Le passage d'un système de franges à l'autre est nécessaire puisque l'asservissement est impossible aux points de pente nulle.

l'expliquons dans l'annexe B, ce sous-échantillonnage des données n'est qu'apparent. Toute l'information sur le spectre de l'oscillateur est bien contenue dans ces interférogrammes si la fréquence centrale de l'oscillateur est connue à mieux que la fréquence d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}}$ définie par l'équation 2.15. Nul n'est en effet besoin de considérer la fréquence maximale ω_{max} présente dans le signal pour appliquer le critère de Nyquist : il suffit d'utiliser la taille $\omega_{\text{max}} - \omega_{\text{min}}$ du support spectral¹⁷ de la fonction à échantillonner.

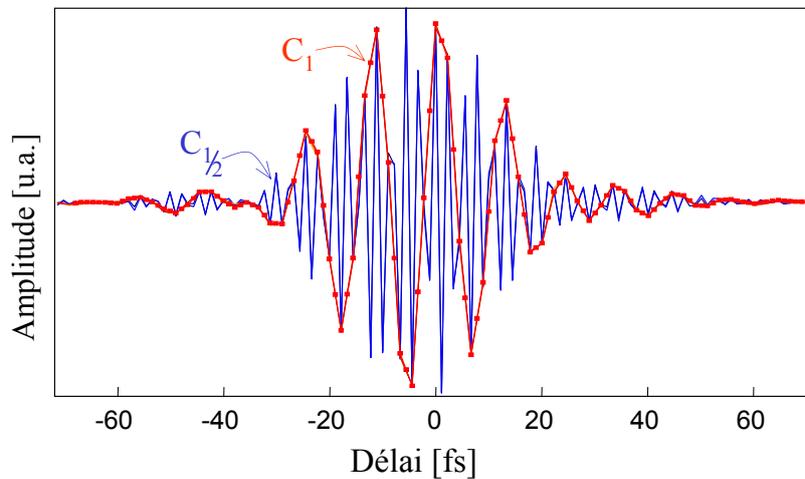


FIG. 2.27 – Six interférogrammes temporels de l'oscillateur Titane-Saphir (Ti:Sa). C_1 : 3 courbes superposées de pas temporel $\frac{\lambda_{\text{diode}}}{c}$, asservissement à la frange. $C_{\frac{1}{2}}$: 3 courbes superposées de pas temporel $\frac{\lambda_{\text{diode}}}{2c}$, asservissement à la demi-frange.

17. Ce support spectral $[\omega_{\text{min}}, \omega_{\text{max}}]$ doit vérifier $\omega_{\text{min}} \gg \omega_{\text{max}} - \omega_{\text{min}}$.

Stabilité Le signal obtenu par une interférométrie temporelle du laser Titane-Saphir du type de celle présentée figure 2.27 s'écrit

$$S(\tau) = \mathcal{P}[1 + A(\tau) \cdot \cos \phi(\tau)]. \quad (2.16)$$

- τ est le délai entre les deux impulsions visibles.
- $A(\tau)$ est l'enveloppe de la fonction d'autocorrélation, normalisée, du champ émis.
- \mathcal{P} est la puissance de sortie.
- $\phi(\tau)$ est la différence de phase entre les deux bras de l'interféromètre.

Des fluctuations de ce signal interférométrique peuvent avoir deux origines :

- des fluctuations de puissance $\delta\mathcal{P}$;
- des fluctuations du délai τ entre les deux bras de l'interféromètre, c'est-à-dire des fluctuations $\delta\phi$ de phase entre les deux impulsions femtosecondes dues à des fluctuations et des imprécisions de notre système d'asservissement et de comptage.

En supposant que ces deux sources de bruits sont indépendantes, on obtient

$$\delta S^2 = \delta\mathcal{P}^2(1 + A(\tau) \cdot \cos \phi(\tau))^2 + \mathcal{P}^2\delta\phi^2 A(\tau)^2 \sin^2 \phi(\tau). \quad (2.17)$$

De façon qualitative et comme le montre l'équation 2.17, la variance calculée à partir de plusieurs interférogrammes temporels de l'oscillateur aura un aspect très différent suivant que l'une ou l'autre de ces sources de bruit prédomine :

- des fluctuations de **puissance** $\delta\mathcal{P}$ (à $\delta\phi=0$) se traduisent par des maxima de bruit au sommets de l'interférogramme ($\phi = 2k\pi$). La valeur du maximum de la variance en $\tau = 0$ est quatre fois plus grande que la valeur de la ligne de base ;
- des fluctuations de **phase** $\delta\phi$ (à $\delta\mathcal{P}=0$) en revanche s'annulent aux grand délais (ligne de base de la variance de valeur nulle). Les sommets $\phi = 2k\pi$ des interférogrammes correspondent dans ce cas à des minima du bruit alors que les points de pente maximale $\phi = \frac{\pi}{2} + k\pi$ correspondent à un bruit de phase maximal.

La courbe de la variance du signal interférométrique, calculée à partir de 62 interférogrammes semblables à C_1 de la figure 2.27, est représentée en trait gras figure 2.28.

La comparaison de cette variance avec la moyenne $\langle S \rangle$ des interférogrammes permet de déduire à partir des remarques précédentes que la «non-reproductibilité» des 62 interférogrammes temporels successifs est principalement due aux fluctuations du laser. Cette constatation est une preuve de la fiabilité et de la stabilité de notre système d'asservissement. Le valeur du maximum en $\tau = 0$ vaut 5 fois la ligne de base ce qui permet d'estimer la contributions des fluctuations de phase au bruit des interférogrammes à 20 %.

Une analyse de Fourier de la variance permettrait de faire plus précisément la part des fluctuations de puissance du laser et de la stabilité du système d'asservissement. Une telle analyse de la courbe que nous avons obtenu à partir de 62 interférogrammes n'est pas concluante: la barre d'erreur sur cette courbe est vraisemblablement trop importante (le nombre d'interférogrammes moyennés trop faible) pour que cette courbe représente effectivement la variance 2.17 du signal S .

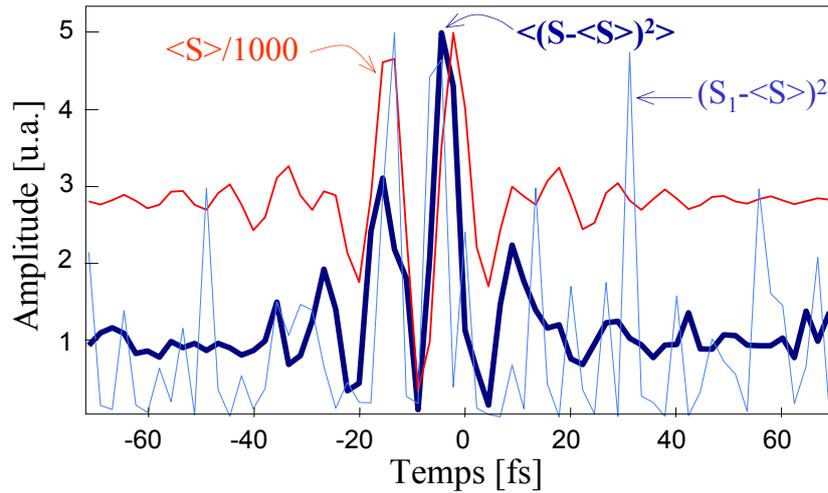


FIG. 2.28 – Moyenne $\langle S \rangle$ de 62 interférogrammes et variance $\delta S^2 = \langle (S - \langle S \rangle)^2 \rangle$ correspondante (en gras). En trait fin, $(S_1 - \langle S \rangle)^2$, où S_1 est l'un des 62 interférogrammes, permet d'estimer la barre d'erreur sur la courbe de la variance.

Spectre de la figure 2.3 Cette mesure permet par ailleurs d'obtenir un spectre de l'oscillateur que nous avons comparé à celui obtenu avec notre spectromètre (Jobin-Yvon HR460, champ plan, 1024 pixels, fente d'entrée ouverte à $20 \mu\text{m}$). La technique temporelle permet d'obtenir un spectre avec une résolution arbitrairement bonne (uniquement déterminée par la fenêtre temporelle de l'acquisition) sans troncation du spectre comme dans le cas de notre réseau 300 traits/mm. Par ailleurs elle paraît plus fiable qu'une mesure par spectromètre : l'entrée du faisceau dans la fente de notre spectromètre modifie de façon importante l'aspect des spectres obtenus alors qu'un léger désalignement de l'interféromètre temporel n'induit qu'une baisse de contraste dans notre cas où le faisceau n'a pas de chirp spatial.

Autocorrélation d'intensité par différence de fréquences dans GaAs

Le contrôle du délai τ_2 entre les impulsions visibles est comme nous l'avons vu crucial pour garantir l'exactitude des transformées de Fourier. L'expérience ci-dessous démontre ce contrôle dans le cas d'une autocorrélation interférométrique par différence de fréquences dans GaAs dont le principe est schématisé figure 2.29. Comme le montre le calcul théorique donné dans l'annexe A, un tel signal comporte des composantes à la fréquence nulle, à la fréquence visible ω_0 et à la fréquence $2\omega_0$. La figure 2.30 montre une tentative d'une telle expérience sans système de contrôle des délais et sans asservissement statique. Les fluctuations de chemin optique de notre interféromètre visible τ_2 dégradent considérablement le signal. Ce signal n'est en outre absolument pas reproductible d'une acquisition à l'autre et son contraste est fortement réduit pour un temps d'acquisition de la détection synchrone de l'ordre de 300 ms. Le signal de l'encadré de la figure 2.31 contient en revanche 128 passages superposés d'une acquisition avec asservissement et contrôle.

Nous vérifions à nouveau le bon fonctionnement du système pour une expérience plus difficile *a priori* que l'interférométrie temporelle du Ti:Sa à cause des termes oscillants à

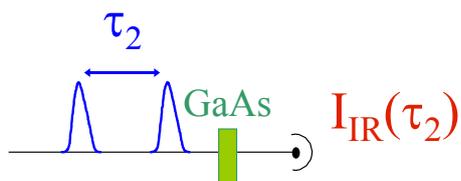


FIG. 2.29 – Principe d’une expérience d’autocorrélation interférométrique du second ordre par différence de fréquences.

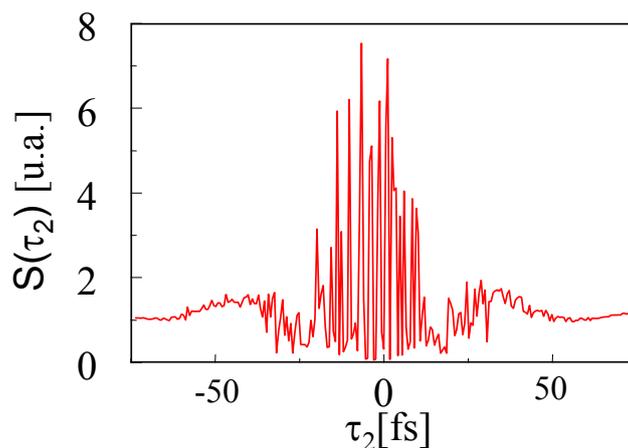


FIG. 2.30 – Signal $I_{IR}(\tau_2)$ (cf. figure 2.29) Temps d’intégration de la détection synchrone et temps d’attente de l’acquisition T à 1 ms, sans asservissement.

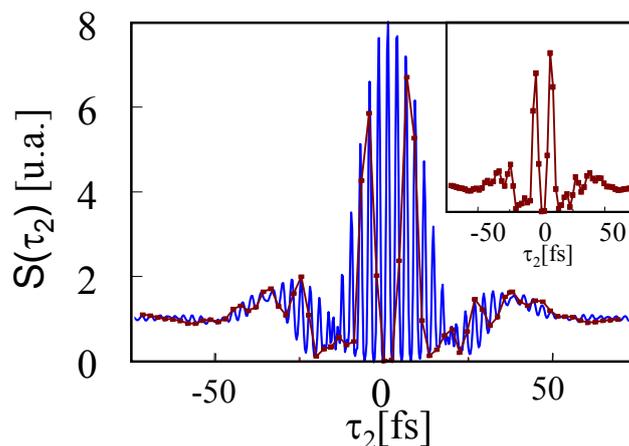


FIG. 2.31 – Carrés et encadré: Signal $I_{IR}(\tau_2)$ (cf. figure 2.29) Temps d’intégration de la détection synchrone à 100 ms, avec asservissement et comptage de frange. En bleu, signal reconstruit à partir d’un signal sous-échantillonné suivant la procédure décrite dans le texte.

$2\omega_0$. Nous proposons de plus ici d'explorer l'équation 2.15 qui définit la largeur $\Omega_{\text{éch}}$ de la fenêtre spectrale dans laquelle l'information temporelle échantillonnée à $\Delta\tau_2$ se trouve repliée après transformée de Fourier. La figure 2.32 présente

- A gauche, la transformée de Fourier du signal $I_{\text{IR}}(\tau_2)$ de l'encadré de la figure 2.31 $\Delta\tau_2(\Omega_{\text{éch}} = 450 \text{ THz}) \sim 2.23 \text{ fs}$;
- A droite, la transformée de Fourier d'un signal identique obtenu avec un échantillonnage temporel deux fois plus serré donc dans une fenêtre spectrale deux fois plus grande $\Delta\tau_2(\Omega_{\text{éch}} = 900 \text{ THz}) \sim 1.11 \text{ fs}$.

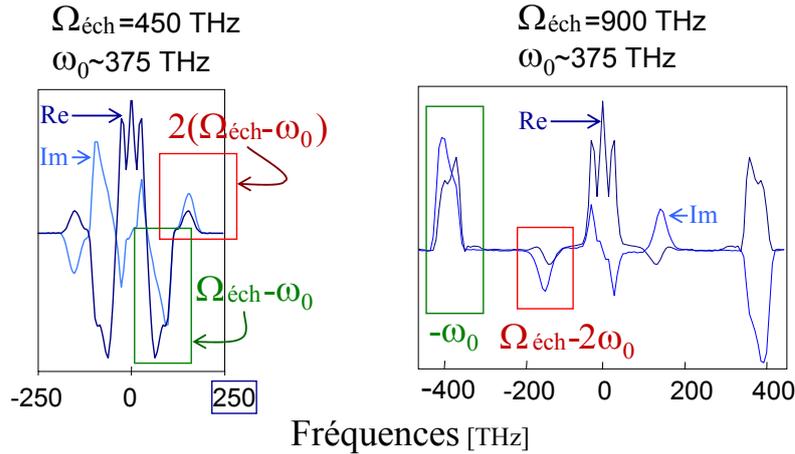


FIG. 2.32 – A gauche: Parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier du signal encadré figure 2.31, pas temporel de 2.23 fs (comptage à la frange). A droite: Parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier d'une autocorrélation par différences de fréquences dans GaAs avec un comptage à la demi-frange: pas temporel de 1.11 fs.

La reconstruction figure 2.31 du signal d'autocorrélation complet à partir d'un signal temporel sous-échantillonné tel que celui de l'encadré de la figure 2.31 se fait, comme détaillé annexe B

1. en effectuant une transformée de Fourier du signal temporel,
2. en ramenant les pics qui ont été repliés en

$$(\omega_0 + k \cdot \Omega_{\text{éch}}, -\omega_0 - k \cdot \Omega_{\text{éch}}, 2\omega_0 + l \cdot \Omega_{\text{éch}}, -2\omega_0 - l \cdot \Omega_{\text{éch}}, (l, k) \in \mathbf{Z}^2) \quad (2.18)$$

à l'intérieur de la fenêtre spectrale de largeur $\Omega_{\text{éch}}$ aux bonnes fréquences

$$(\omega_0, -\omega_0, 2\omega_0, -2\omega_0). \quad (2.19)$$

3. puis en ramenant le signal dans le domaine temporel par une transformée de Fourier inverse.

Pour une reconstruction du signal valide (une attribution correcte des fréquences aux pics observés dans le cas d'une expérience de spectroscopie multidimensionnelle), il importe donc de s'assurer que les supports des termes encadrés soient bien disjoints. Ce n'est pas tout

à fait évident pour la fenêtre spectrale de $\Omega_{\text{éch}} = 450$ THz d'où l'intérêt du comptage à la demi-frange dans ce cas. Le changement de signe de la partie réelle et de la partie imaginaires entre les transformées de Fourier à gauche et à droite de la figure 2.32 s'explique par notre détermination approximative du délai $\tau_2 = 0$.

Diode à 980 nm

Notre système, validé par la reproductibilité des interférogrammes visibles et de l'autocorrélation par différence de fréquences, peut en outre être utilisé pour caractériser la stabilité d'une diode laser, ici une diode à 980 nm. Cette diode a été introduite dans le montage pour contrôler le délai infrarouge τ_1 (section 2.2.5). Comme mentionné en 2.1.3, sa stabilité pour certaines zones de puissance ou de température nous paraissait tout à fait insuffisante voire catastrophique. Ceci est confirmé par le spectre obtenu par transformée de Fourier d'un interférogramme temporel pris un mauvais jour¹⁸ figure 2.33. Les spectres

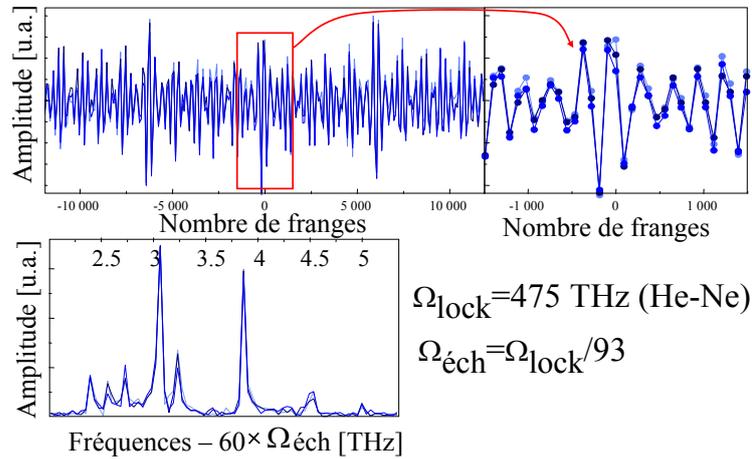


FIG. 2.33 – Interférométrie temporelle de la diode laser «à 980 nm» asservie par un Hélium-Néon (632 nm). En haut à gauche : 3 passages successifs superposés de 256 points, échantillonnage : 93 franges $\sim 93 \times 2.11$ fs entre deux points successifs. En haut à droite : Agrandissement de la partie encadrée. En bas : Transformées de Fourier de l'interférogramme temporel = réplique du spectre de la diode «à 980 nm». Avec les notations de l'annexe B : $\Delta\omega \sim 0.02$ THz, $\Omega_{\text{éch}} \sim 5.1$ THz.

obtenus permettent par ailleurs de placer la longueur d'onde de la diode «à 980 nm» à ~ 975 nm pour nos conditions expérimentales ce que confirme une mesure au spectromètre. Ces spectres n'étaient pas sensiblement améliorés par l'utilisation d'une fenêtre temporelle plus petite pour l'interférogramme.

18. bad hair day...

2.2.5 Contrôle passif pour l'interféromètre infrarouge

Caractérisation des instabilités de τ_1

La figure 2.34 montre un ensemble de 64 interférogrammes infrarouges de 128 points obtenus dans GaAs avec le montage de la figure 2.10 par corrélation croisée d'une impulsion E_3 et d'un champ de référence E_{ref} (en l'occurrence E_3 et E_{ref} sont donc identiques). Cette

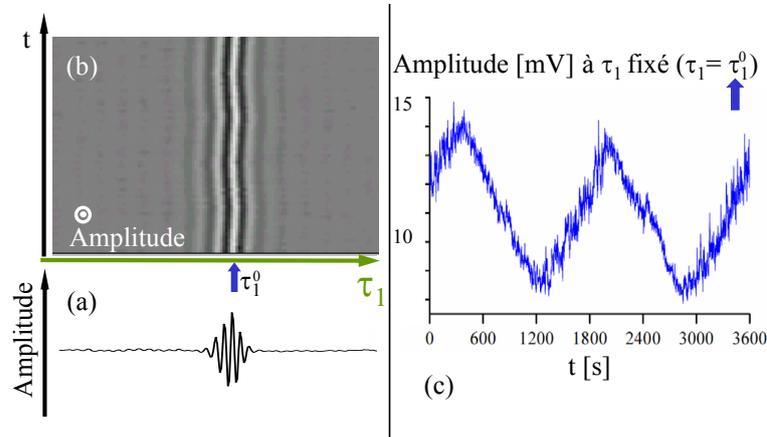


FIG. 2.34 – Instabilité au cours du temps t de l'interféromètre infrarouge τ_1 . (a) un seul interférogramme. (b) 64 interférogrammes successifs. (c) Fluctuations de la puissance infrarouge à τ_1 fixé, $\tau_1 = \tau_1^0$.

acquisition est une acquisition bidimensionnelle test : $S(\tau_1, \tau_2 = \infty)$ avec les notations de la figure 2.2. Les temps d'acquisition et l'échantillonnage sont typiques d'une acquisition bidimensionnelle $S(\tau_1, \tau_2)$ qui dure environ une heure.

Les fluctuations de position du sommet de l'enveloppe de l'interférogramme, qui apparaissent comme une ligne blanche sinueuse sur la figure 2.34, sont directement liées à des fluctuations du délai τ_1 au cours du temps t . L'amplitude de ces fluctuations est plus lisible dans la coupe $S(\tau_1^0, \tau_2 = \infty)$ de la carte $S(\tau_1, \tau_2 = \infty, t)$ présenté à droite de la figure 2.34. Elle peut atteindre une frange de l'interférogramme infrarouge soit 30 fs ($10 \mu\text{m}$). Ces fluctuations basse fréquence sont directement liées aux fluctuations de température (d'amplitude maximale 0.2°C) de la pièce. Nous avons en outre observé (voir partie droite de la figure 2.34) que des fluctuations d'amplitude environ 7 fois plus faibles mais aux hautes fréquences se superposent aux fluctuations lentes liées à la température.

Manifestations expérimentales de l'instabilité de l'interféromètre infrarouge

Spectres unidimensionnels Le fait même que nous puissions obtenir le spectre unidimensionnel du GaAs indique que les fluctuations de τ_1 à court terme ne sont pas prohibitives.

Cela est rassurant pour un délai qui, rappelons-le, est utilisé pour de l'interférométrie temporelle dans l'infrarouge moyen à $\lambda = 10 \mu\text{m}$ et a permis d'obtenir tous les spectres de la section 1.5.1. Dans ce domaine de longueur d'onde une précision sur la différence de phase de $\Delta\phi_{\text{IR}} = \frac{\pi}{10}$ entre l'impulsion infrarouge de référence et l'impulsion infrarouge inconnue demande pour τ_1 une stabilité de $\delta\tau_1 = \frac{\lambda_{\text{IR}}}{20} = 500 \text{ nm}$ ($\sim 1.7 \text{ fs}$). De plus, dans le cas d'une

émission unidimensionnelle, le recalage de plusieurs interférogrammes successifs (dont on a fait l'acquisition par exemple pour réduire le rapport signal à bruit) ne pose aucune difficulté et peut se faire avec une grande précision en utilisant la phase spectrale de la différence entre chaque interférogramme et un interférogramme de référence.

Acquisitions bidimensionnelles La figure 2.35 illustre dans notre cas-test l'effet de l'instabilité du délai τ_1 sur la double transformée de Fourier $S(\omega_1, \omega_t)$ du signal expérimental. En haut à gauche, nous avons fabriqué le cas idéal d'un interféromètre qui ne fluctue pas. Sa double transformée de Fourier, en haut à droite, est un Dirac suivant la dimension ω_t et donne le spectre unidimensionnel de l'échantillon de GaAs sur le pixel $\omega_t = 0$ et le long de la dimension ω_1 conjuguée par transformée de Fourier de τ_1 .

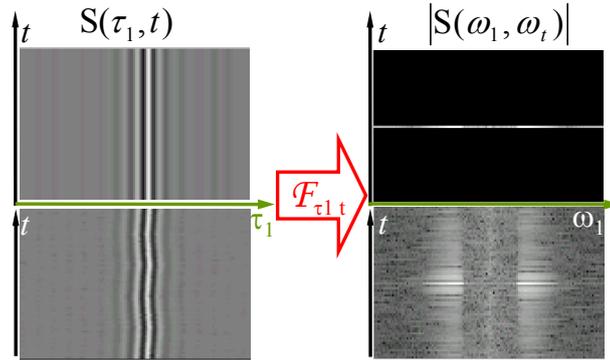


FIG. 2.35 – Conséquences sur une carte bidimensionnelle de l'instabilité du délai τ_1 au cours du temps t . Les diagrammes de droite sont donnés en échelle log.

La partie basse de la figure 2.35 correspond en revanche le signal test réel (en bas à gauche) et inclue donc les fluctuations de τ_1 à long terme. Ces fluctuations résultent en une phase temporelle aléatoire au début de chaque nouvel interférogramme. On observe donc des variations du signal le long de la dimension verticale t qui dans le cas d'une expérience bidimensionnelle réelle correspond à τ_2 mais qui devrait être «blanche» dans le cas illustré ici de $\tau_2 = \infty$. La transformée de Fourier (en bas à droite) de ces artefacts donne lieu à un étalement du spectre de GaAs auparavant situé sur le seul pixel $\omega_t = 0$ le long de l'axe vertical ω_t .

Remarquons que ces sauts de phase aléatoires présentent probablement une composante périodique (en accord avec les observations faites sur la partie droite de la figure 2.34) puisqu'on distingue quelques répliques dans l'étalement vertical du signal. Cette dernière observation est bien plus claire dans le cas de la figure 3.24 page 142 qui montre de telles répliques pour un véritable signal expérimental (pour lequel la dimension ω_t s'appelle donc ω_2). Dans le cas de notre signal test, l'amplitude des répliques est environ deux ordres de grandeur plus faible que celle du pic signal du spectre en ($\omega_1 = \omega_{\text{IR}} \sim 10 \mu\text{m}$, $\omega_t = 0$).

Dans le cas d'une véritable expérience multidimensionnelle, le recalage des interférogrammes successifs par le calcul n'est plus possible. La figure 2.36 l'illustre dans le cas d'une expérience bidimensionnelle visible infrarouge dans une structure à puits quantiques. Dans

le signal temporel, l'impulsion excitatrice «immobile» $E_3(t)$ et l'impulsion $E_2(t - \tau_2)$ décalée d'un délai τ_2 qui varie le long de la direction verticale apparaissent clairement. L'information

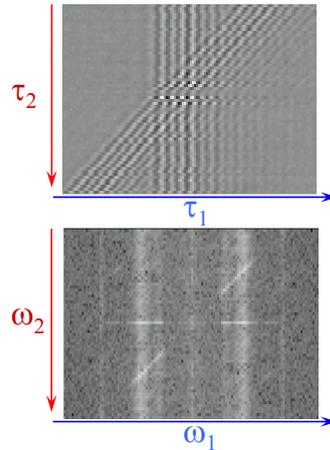


FIG. 2.36 – Carte 2D $S(\tau_1, \tau_2)$ dans le domaine temporel (et sa double transformée de Fourier en échelle logarithmique) obtenue dans une structure à puits quantiques où l'on peut exciter des paquets d'ondes électroniques voir figure 1.30 à gauche. NB: le sens de l'axe ω_2 pour la comparaison avec la figure 3.18 page 130.

bidimensionnelle est contenue dans l'émission issue du terme croisé entre ces deux impulsions comme nous l'avons vu dans l'équation 1.54. Ce terme croisé qui constitue notre signal empêche le recalage *a posteriori* de cartes bidimensionnelles temporelles.

Corrections envisagées

Recalage Nous avons donc essayé d'effectuer un tel recalage pendant l'acquisition. Il s'agit de savoir si une mesure τ_1^m de τ_1 au début de chaque passage (au début de chaque interférogramme c'est-à-dire pour chaque ligne horizontale d'une carte temporelle telle que celle de la figure 1.30) permettrait de recalibrer les données. La mesure de τ_1 , τ_1^m , peut se faire de façon simple et précise en décalant l'impulsion $E_2(t - \tau_2)$ à un délai τ_2 très grand¹⁹ et en faisant l'acquisition de quelques franges d'un interférogramme entre E_3 et E_{ref} .

La figure 2.37 présente le résultat d'une telle tentative de recalage d'une expérience-test, similaire à celle de la figure 2.34. Pour une telle expérience, le signal lui-même permet de calculer la vraie valeur τ_1^v du délai τ_1 initial au début de chaque interférogramme. La courbe de ces délais est $S_{\text{brut}}(k)$ où k est le numéro du passage. La courbe $S_{\text{recalé}}$ donne pour chaque passage k

$$S_{\text{recalé}}(k) = \tau_1^v(k) - \tau_1^m(k) \quad (2.20)$$

et les passages corrigés sont montrés dans le bas de la figure 2.37. Notre technique de recalage permet donc de s'affranchir des dérives lentes de τ_1 mais pas des fluctuations rapides qui

19. l'utilisation d'un obturateur (*shutter*) ou d'un hacheur mécanique (*chopper*) pour supprimer l'impulsion E_2 serait commode mais elle empêche le comptage des franges décrite dans la section 2.2 puisque la voie correspondante du laser continu est également obturée et donc les signaux d'interférences Q_1 et Q_2 disparaissent.

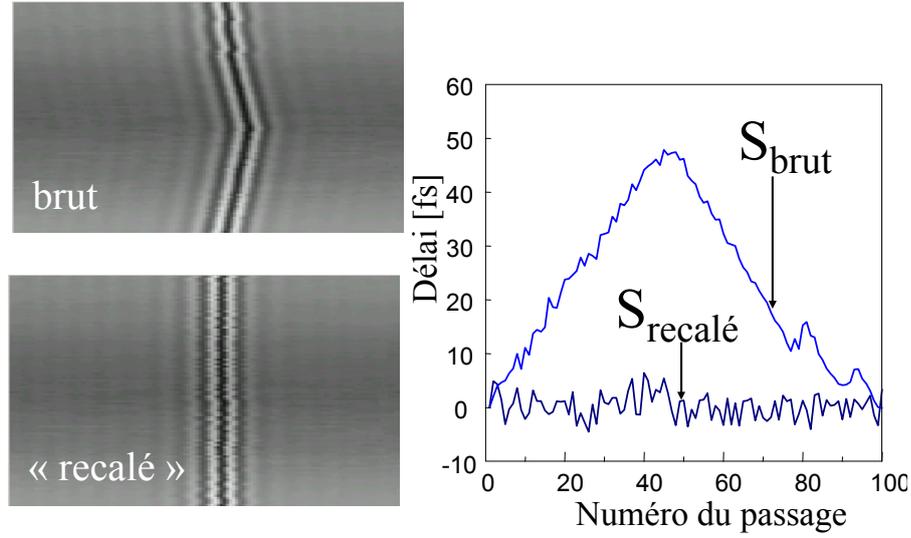


FIG. 2.37 – Tentative de recalage d'une expérience-test similaire à celle de la figure 2.34.

restent de l'ordre d'une période optique dans l'infrarouge et sont donc rédhitoires pour une expérience de spectroscopie multidimensionnelle. Un essai de calcul de

$$S_{\text{recalé moyen}}(k) = \tau_1^v(k) - \frac{\tau_1^m(k) + \tau_1^m(k-1)}{2} \quad (2.21)$$

ne donne pas de meilleurs résultats.

Contrôle de τ_1 Pour contrôler en temps réel notre délai infrarouge τ_1 et mieux comprendre pourquoi ces tentatives de recalage ne fonctionnaient pas, nous avons donc mis en œuvre une technique proche de celle décrite section 2.2.3 page 73.

Suivant le montage de la figure 2.38, une diode laser se propage le long de l'interféromètre infrarouge. La géométrie particulière de cet interféromètre, sur laquelle nous avons insisté en commentant la figure 2.10, impose que la longueur d'onde choisie pour la diode laser soit dans la zone de transparence des échantillons étudiés. La longueur d'onde choisie conditionne néanmoins la taille de la fenêtre spectrale accessible d'après l'équation 2.15. C'est pourquoi nous avons choisi une diode laser de longueur d'onde 980 nm. Cette longueur d'onde se situe dans la zone de transparence de nos échantillons semi-conducteurs et elle est un ordre de grandeur plus faible que celle des signaux dans l'infrarouge moyen.

Nous pourrions ainsi utiliser des signaux de franges temporelles Q_P et Q_R , similaires aux signaux Q_1 et Q_2 décrits section 2.2.3 et utilisés pour le contrôle de τ_2 , pour déterminer τ_1 à chaque instant. Dans le cas de l'interféromètre infrarouge τ_1 , nous n'envisageons pas d'utiliser une autre cale piézoélectrique, qui aurait pu par exemple être placée sur la voie visible de référence. Un contrôle passif, c'est-à-dire une simple mesure du numéro de frange à 980 nm où se trouve le délai τ_1 , fournit déjà $\Delta\phi_{\text{IR}} = \frac{\pi}{5}$. Pour des fluctuations de τ_1 suffisamment

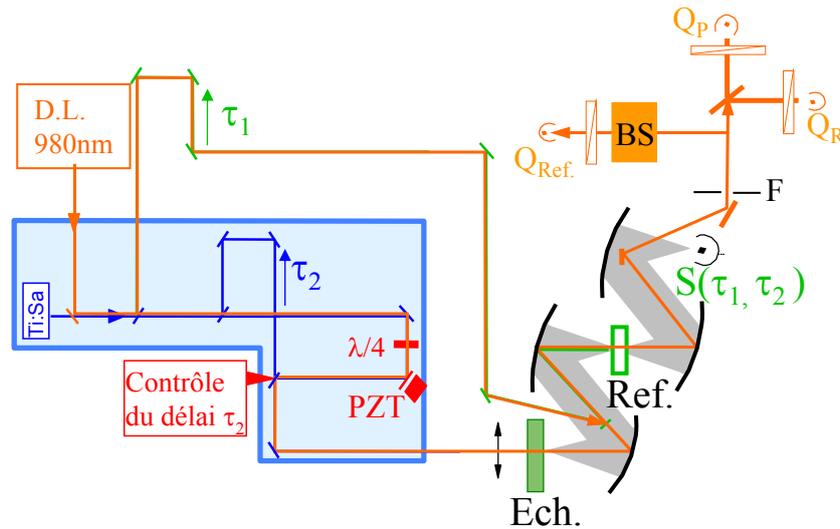


FIG. 2.38 – Q_P , Q_R et Q_{Ref} . - BS Compensateur de Babinet-Soleil - F - une fente orientable. Le système de contrôle de τ_2 est celui de la figure 2.24. NB: Le miroir de diamètre 5 mm de la figure 2.10 a été remplacé par un petit miroir diélectrique R_{max} à 800 nm, semi-réfléchissant à 980 nm.

lentes²⁰, on peut même espérer faire, pour chaque acquisition d'un signal infrarouge, une mesure précise de la valeur moyenne de τ_1 . Cette mesure serait en fait la mesure de la phase d'un point dans le plan de Fresnel de la figure 2.22.

Nous avons rencontré plusieurs difficultés expérimentales qui nous ont finalement poussés vers le montage nouvelle génération (ou *Chideuportatif'*) décrit dans la section suivante. Certaines ont permis une meilleure évaluation de notre montage expérimental ou des améliorations profitables pour le *Chideuportatif'*. C'est pourquoi nous les énumérons brièvement ici. Cette énumération peut en outre servir de mise en garde à l'usage d'éventuels malheureux tentés par cette voie inextricable.

1. La lame $\lambda/4$ utilisée pour la génération du système de franges Q_2 en quadrature avec Q_1 (voir 2.2.3 page 75) n'est pas $\lambda/4$ à 980 nm. Un calcul simple de polarisation montre cependant qu'il est possible de retrouver deux quadratures en utilisant une simple lame semi-transparente et deux polariseurs devant les photodiodes Q_R et Q_P .
2. Les divers éléments compensateurs et une certaine dose de mystère font qu'un interféromètre infrarouge parfaitement aligné et une diode laser à 980 nm parfaitement superposée au faisceau visible issu du Ti:Sa ne coïncident pas avec un bon alignement colinéaire de l'interféromètre à 980 nm. Suivant la technique décrite en 2.2.1 page 66, nous utilisons donc une fente pour sélectionner une frange spatiale des interférences entre nos deux faisceaux à 980 nm non-colinéaires et détecter ainsi les franges temporelles Q_R et Q_P .

²⁰. de temps caractéristique T_{car} pour une fluctuation d'une demi-frange à 980 nm inférieur au temps d'acquisition du signal infrarouge

3. Le comportement instable de la diode laser démontré figure 2.33 donne lieu à des sauts de numéro de franges injustifiés et ce malgré la modification de l'hystérésis nh-nb décrite figure 2.23. C'est pourquoi nous avons installé une voie de référence Q_{Ref} qui est soustraite aux signaux Q_R et Q_P pour corriger les fluctuations de puissance de la diode laser. Q_{Ref} est engendrée à partir d'un signal extrait d'un point du montage proche des photodiodes Q_R et Q_P de façon à donner une correction la meilleure possible. Pour engendrer Q_{Ref} il faut débarrasser le signal extrait des franges d'interférences. On montre que cela est possible en utilisant un compensateur de Babinet-Soleil.
4. L'observation de la figure de Lissajous similaire à 2.22 sur un oscilloscope a permis de mesurer les fluctuations de l'interféromètre infrarouge. Ces fluctuations ont en fait un temps caractéristique T_{car} de l'ordre de la milliseconde ce qui exclut tout repérage de τ_1 plus précis qu'un numéro de frange.
5. La transmission du faisceau à 980 nm est légèrement modifiée par la présence du faisceau à 800 nm en certains points de nos échantillons semi-conducteurs.

Toutes modifications au montage expérimental pour surmonter ces difficultés se font au détriment de la puissance lumineuse recueillie à 980 nm d'où un travail particulier pour l'optimisation des photodiodes de détection.

La figure 2.39 montre cependant que tout ce système fonctionne. Elle représente les valeurs que le compteur envoie au programme d'acquisition lors d'une expérience bidimensionnelle. Pour cette acquisition le moteur a effectué 173 passages de 128 points $\times (\Delta\tau_1 = 3.33$ fs) et il semblerait bien que le compteur de franges à 980 nm ait correctement compté les quelques $\frac{173 \times 2 \times 128 \times 3.33}{980/300} \sim 45150$ franges qui ont défilé dans un sens ou dans un autre. Nous

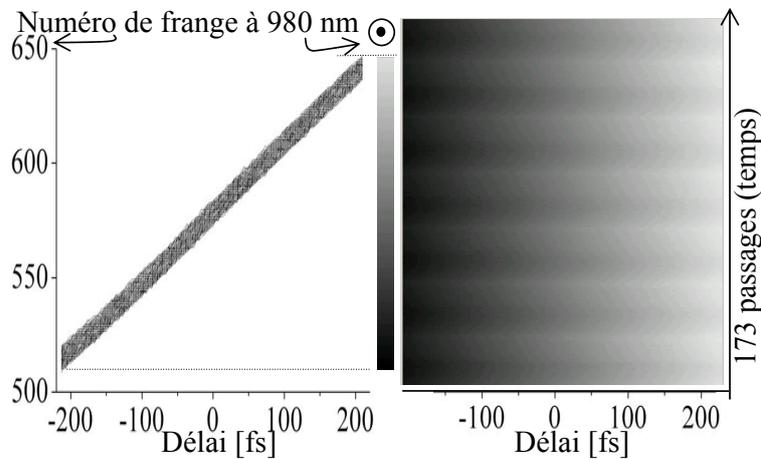


FIG. 2.39 – A gauche : Acquisition du nombre de franges à 980 nm pour 173 aller-retours du moteur pas-à-pas qui commande τ_1 . A droite : Vue de dessus de l'acquisition de droite.

observons une fois de plus sur la vue de dessus une composante périodique aux fluctuations du délai τ_1 qui se superposent au déplacement du moteur.

Il faut finalement noter que l'acquisition de la figure 2.39 a été obtenue alors que la deuxième impulsion visible $E_2(t - \tau_2)$ était obturée. L'élimination du 980 nm sur la voie E_2

se fait pour l'instant avec un miroir Rmax à 800 nm, Tmax à 980 nm semblable à celui qui permet de superposer le faisceau diode au faisceau visible du Ti:Sa. Cette élimination est imparfaite en transmission. La voie correspondant à E_2 non-obturée interfère avec les voies correspondant à E_3 et E_{ref} avec un délai τ_2 variable et perturbe le comptage de franges.

Perspectives Pour parer à la complexité croissante du montage expérimental et de son alignement, nous avons cherché des voies alternatives qui sont présentées dans les sections 2.3, 2.4 et 2.5 du point de vue expérimental et technique.

Une première implémentation de l'asservissement numérique pour une expérience bidimensionnelle, irréalisable avec le contrôle analogique du délai interférométrique décrit dans cette section et schématisé figure 2.24, est présentée 3.3 page 147. La proposition d'utilisation du *Chideuportatif* de la section 2.4 pour une mesure de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ autoréférencée se trouve en section 3.2.5 page 143.

La section C.2 de l'annexe C page 179 étudie par ailleurs la possibilité de générer des séquences d'impulsions «parfaites» à l'aide d'un dispositif de mise en forme d'impulsions.

2.3 Stabilisation interférométrique, méthode numérique

2.3.1 DSP

Un DSP (voir figure 2.40) est un microcontrôleur spécialisé dans le traitement du signal que nous utilisons en remplacement du contrôle analogique de la cale piézoélectrique via une électronique d'asservissement.



FIG. 2.40 – Photographie du DSP Motorola DSP56F807 utilisé dans nos expériences.

Envoyer en entrée du DSP les signaux de franges issus des 2 photodiodes Q_1 et Q_2 de l'interféromètre τ de la figure 2.20 et lui faire calculer une tension de commande pour l'amplificateur haute tension (0-1000 V) qui régit le mouvement de la cale piézoélectrique permettant d'ajuster le délai τ est en effet une méthode de contrôle (stabilisation et mesure) du délai τ .

Le paragraphe 2.3.2 fournit une démonstration expérimentale de ce nouveau contrôle du délai τ dont le paragraphe 2.3.3 énumère les avantages.

2.3.2 Démonstration expérimentale

Asservissement

La figure 2.41 montre une première démonstration d'un contrôle de délai interférométrique en utilisant le DSP. Pour cette acquisition, nous avons cherché à déplacer la cale piézoélectrique de trois pas successifs et égaux, correspondant à un quart de frange $Q_i(\tau)$ (voir figure 2.21). Pour des franges temporelles engendrées par un laser Hélium-Néon ($\lambda=632.8$ nm), un pas d'un quart de frange correspond à un délai de 0.53 fs entre les deux impulsions issues de l'interféromètre. Une fois le déplacement effectué, le DSP asservit la cale piézoélectrique à la position demandée.

Les fluctuations de différences de chemin optique de l'interféromètre en boucle ouverte (asservissement débrayé) et en utilisant l'asservissement analogique décrit en 2.2.2 sont également représentés pour comparaison figure 2.41.

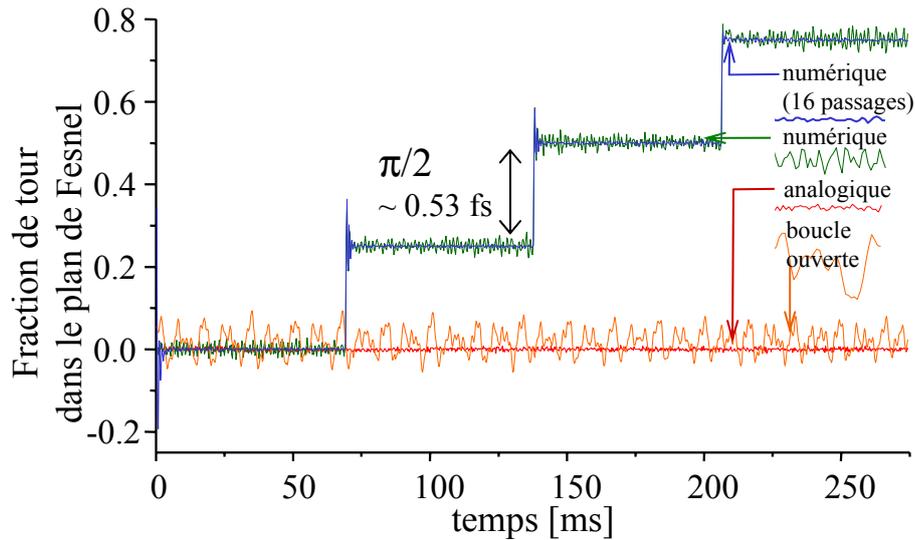


FIG. 2.41 – Première mise en évidence du balayage d’un délai interférométrique en utilisant le DSP pour l’asservissement numérique (1 et 16 passages) et la commande de position de la cale piézoélectrique. Fréquence d’échantillonnage à 3 kHz de systèmes de franges temporelles obtenues à partir d’un laser Hélium-Néon ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). La cale piézoélectrique utilisée a une course d’environ $3 \mu\text{m}$.

Pour les paramètres de gain proportionnel K_P , intégral K_I et dérivé K_D choisis pour la boucle de rétroaction ($\frac{K_P}{K_I} = 4$ et $\frac{K_P}{K_D} = 6$), l’asservissement analogique paraît meilleur que l’asservissement numérique. La figure 2.42, obtenue pour des paramètres PID choisis plus soigneusement, montre cependant que des améliorations sont certainement encore possibles.

Au stade de développement du montage testé figure 2.42, la qualité de l’asservissement numérique est légèrement moins bonne que celle de l’asservissement analogique. Remarquons qu’il n’y a cependant aucune raison théorique pour que les deux types d’asservissements ne réalisent pas des performances comparables pour la compensation de fluctuations telles que celles de notre montage (inférieures à la dizaine de kilohertz). Les performances de notre asservissement numérique devraient être encore améliorées par un choix soigneux des paramètres PID et un travail sur l’algorithme d’asservissement sans devoir recourir à un échantillonnage à des fréquences plus élevées.

Contrôle complet de τ

Mesure et précision du contrôle de τ Le DSP permet d’intégrer la fonction comptage de franges au dispositif d’asservissement (par contraste avec le montage de la figure 2.24 où les tâches sont partagées entre l’électronique et le microcontrôleur). Il n’est plus nécessaire de transformer les franges en signaux TTL de façon à programmer un algorithme simple qui incrémente et décrémenté un compteur (cf. figure 2.23). Le DSP fait directement l’acquisition complète des signaux Q_1 et Q_2 à la fréquence d’échantillonnage choisie et déduit par un calcul d’arctangente dans le plan de Fresnel défini par la figure 2.22 la valeur de τ à chaque instant.

Cette valeur est dans notre cas codée sur 16+9 bits qui consistent en un numéro de franges

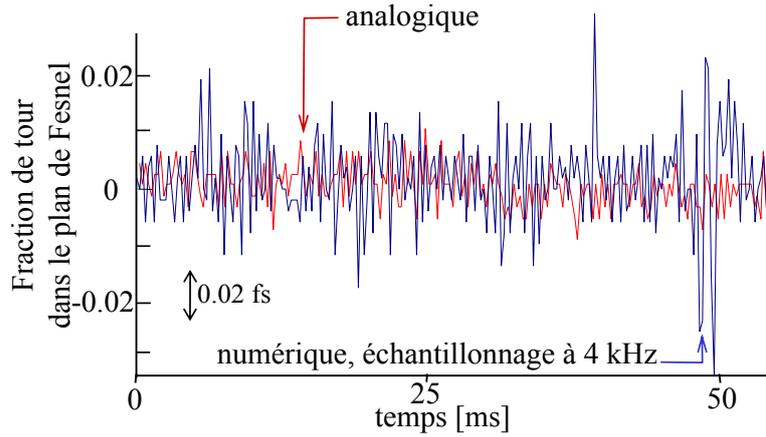


FIG. 2.42 – Comparaison de l’asservissement analogique et numérique ($\frac{K_P}{K_I} = 12$ et $K_D = 0$, fréquence d’échantillonnage à 4 kHz). Le signal de rétroaction est fabriqué dans les deux à partir du même système de franges temporelles d’un laser Hélium-Néon ($\lambda = 632.8$ nm). Cale piézoélectrique de course d’environ $3 \mu\text{m}$.

compris entre -32768 et 32767 et une phase en 512^{ième} de tour dans le plan de Fresnel. La précision théorique d’une telle mesure τ est donc de $\frac{\lambda_{\text{diode}}}{512} \sim 4 \times 10^{-3}$ fs soit mieux que $\frac{\lambda}{640}$ à 800 nm. En pratique la précision de la détermination τ est donnée par l’amplitude des fluctuations observées figure 2.42. Ces fluctuations peuvent être caractérisées précisément par le DSP lui-même et ne sont plus estimées par la taille d’une trace sur l’oscilloscope comme pour l’équation 2.13. Elle sont de l’ordre de $\frac{10\lambda_{\text{diode}}}{512} \sim 40 \times 10^{-3}$ fs rms.

Fréquence d’échantillonnage La fréquence d’échantillonnage de Q_1 et Q_2 doit être choisie de façon ne pas «rater de frange» c’est-à-dire pour que τ ne varie pas de plus d’un tour dans le plan de Fresnel entre deux mesures des Q_i par le DSP. Cela veut dire que la fréquence d’échantillonnage²¹ doit être compatible avec les temps caractéristiques de fluctuation et variation de τ qui dépendent :

- des vibrations de l’air ou du montage,
- de la vitesse de déplacement du moteur pas-à-pas utilisé pour balayer le délai τ ou, plus sournoisement,
- des vibrations à chaque pas du moteur pas-à-pas mais aussi
- des déplacements rapides de PZT exigés par l’asservissement lui-même.

A l’exception du premier, ces temps caractéristiques liés à ces phénomènes peuvent au besoin être rallongés en ralentissant le moteur, en supprimant une éventuelle boucle d’asservissement en position du moteur (ce qui s’est révélé particulièrement crucial dans notre cas), en modifiant le programme d’asservissement de façon à ne pas autoriser de déplacement trop grands sans perturber pour autant la convergence de l’asservissement.

21. dictée dans notre cas par les modulations mécaniques du signal (voir 2.3.3 et 3.3)

Algorithme de comptage de franges Dans notre cas, il s'est avéré qu'un déplacement même très lent (2 microns/seconde) du moteur pas-à-pas entraînait des «sauts» (ou ratages) de franges. Le DSP nous a permis de faire l'acquisition des valeurs successives mesurées pour τ et ainsi d'attribuer le problème à des vibrations haute fréquence du moteur pas-à-pas à chaque pas et de modifier notre algorithme de comptage de façon à pallier ce problème.

La courbe «position» de la figure 2.43 montre en effet les valeurs successives de τ mesurées par notre algorithme initial pour un déplacement continu du moteur pas-à-pas. On

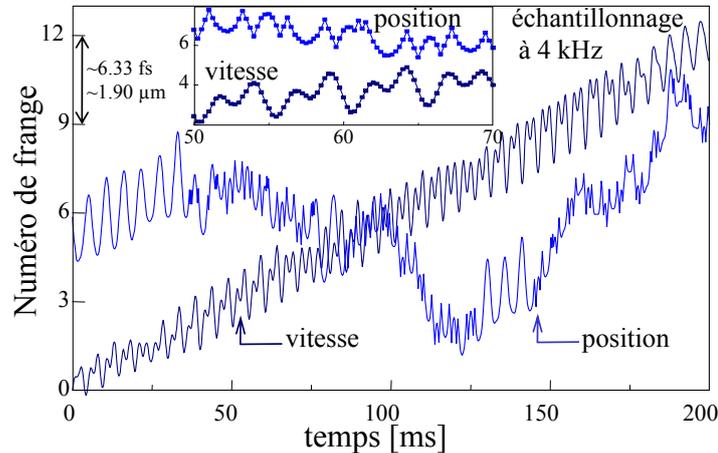


FIG. 2.43 – Comparaison expérimentale du comptage de franges de type «position» et de type «vitesse».

observe des oscillations qui mettent finalement en péril la détermination de τ là où on attendait une droite, inclinée de la vitesse du moteur (que l'on espérait raisonnablement constante en régime de croisière) et légèrement déformée par des fluctuations de faibles amplitudes dues aux vibrations de l'air et du montage. L'encadré prouve que l'échantillonnage de 4 kHz choisi serait pourtant suffisant pour suivre les variations de τ à la vitesse de déplacement du moteur (donnée par la pente de l'enveloppe des oscillations dans les 40 premières millisecondes de l'enregistrement et compatible avec la vitesse programmée du moteur).

Les figures 2.44 et 2.45 résument comment l'effet délétère de ces oscillations de forte amplitude de délai τ (liées au déplacement du moteur et en fait à chaque pas) peut-être contrecarré en prenant en compte la continuité de la vitesse de déplacement des miroirs du montage. Si le DSP fait l'acquisition de trois délais successifs 1, 2 et 3, représentés dans le plan de Fresnel figure 2.44. Le point 3 peut être interprété comme se trouvant dans la même frange que les points 1 et 2 ou bien dans la frange suivante. La figure 2.45 montre la différence entre notre algorithme originel «position» qui choisit de placer 1, 2 et 3 dans la même frange car il place chaque point au plus près du point précédent (continuité de la position des miroirs) et un algorithme amélioré «vitesse» qui place chaque point au plus près de la valeur que le délai aurait prise si les miroirs placés sur le moteur pas-à-pas avaient continué à se déplacer à la même vitesse.

Cet algorithme amélioré qui place donc le point 3 au plus près du point 2' permet de mesurer correctement des délais successifs pourtant séparés de plus d'une demi-frange tem-

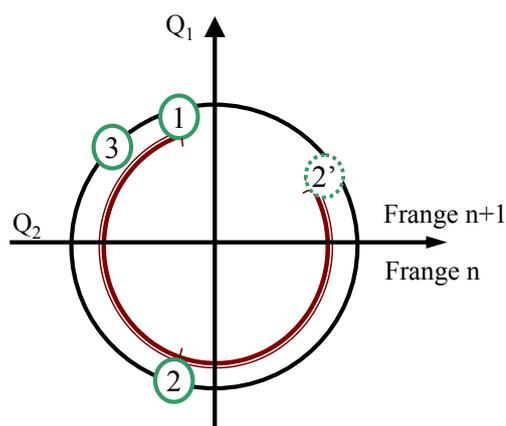


FIG. 2.44 – Positions successives (1, 2 et 3) des miroirs dont le déplacement fait varier le délai τ . Ces positions sont détectées dans le plan de Fresnel et donc modulo un nombre entier de franges. L'utilisation du point 2' par l'algorithme «vitesse» permet d'interpréter correctement ces positions dans le plans de Fesnel en terme de positions réelles (de valeurs réelles du délai τ), numéro de frange compris.

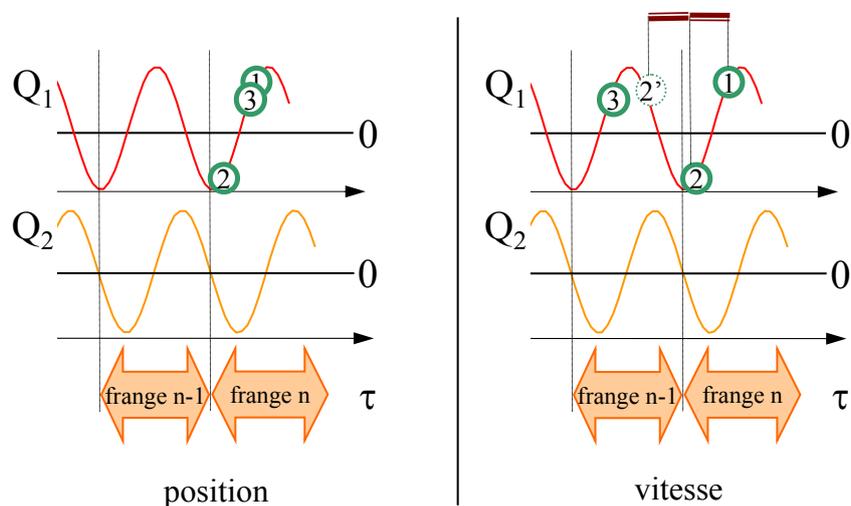


FIG. 2.45 – Ambiguïté sur la valeur réelle du délai τ correspondant à la position 3 dans le plan de Fresnel figure 2.44 résolue par les algorithmes «position» (à gauche) et «vitesse» (à droite).

porelle (de plus d'un demi-tour dans le plan de Fresnel) comme dans le cas des oscillations liées au déplacement du moteur. La courbe «vitesse» de la figure 2.43 montre les mesures correctes des délais τ avec ce nouvel algorithme dans les mêmes conditions que pour la courbe «position».

Curieusement, pousser le raisonnement jusqu'à tenter d'utiliser la continuité de l'accélération conduit à des résultats moins satisfaisants. Le comptage de franges par le système numérique et utilisant l'algorithme «vitesse» est maintenant suffisamment fiable pour effectuer des expériences bidimensionnelles «à la main» (en déplaçant manuellement le moteur pas-à-pas pour balayer le délai τ_2 et en vérifiant que la différence entre deux valeurs mesurées successivement du délai ne dépassait jamais $\frac{20}{512}$ de tour dans le plan de Fresnel). Des expériences entièrement automatisées sont encore entachées de «sauts de frange» ...

2.3.3 Avantages de l'asservissement numérique

Le système numérique présente plusieurs avantages sur le système analogique. Ces avantages sont particulièrement pertinents pour les expériences bidimensionnelles :

- Le temps de balayage du délai interférométrique, donné par l'axe temporel de la figure 2.41, est extrêmement rapide.
- Pour toutes les acquisitions représentées figure 2.41, la fréquence d'échantillonnage pour la mesure de la différence de chemin optique (la mesure de la phase du point représenté dans le plan de Fresnel figure 2.22 via deux systèmes de franges) est de 3 kHz. Cette valeur, qui autorise encore un asservissement correct du délai interférométrique, permet en outre de placer des hacheurs mécaniques (synchronisés sur le DSP) sur chacun des bras de l'interféromètre. Une telle obturation périodique des faisceaux était strictement exclue par le système d'asservissement analogique.

L'utilité de l'introduction de hacheurs mécaniques dans notre montage de façon à séparer le signal utile de termes parasites a déjà été évoquée en 2.2.5 page 87. Nous y revenons dans la section 2.5.

- Comme nous le détaillons dans la section B.2 de l'annexe B page 172, l'utilisation d'un asservissement numérique permet un échantillonnage optimal du délai τ . En effet dans le cas d'un asservissement numérique du délai τ les positions stables pour τ (positions auxquelles on peut effectuer une mesure) ne sont plus limitées aux points de pente importante d'un signal analogique, représentés figure 2.17.
- Le passage au numérique permet de réaliser des montages polyvalents : il est par exemple très facile de passer du mode de verrouillage statique au mode alternatif de verrouillage oscillant décrit en 2.2.2 page 69. Il suffit pour cela de modifier à l'aide d'un compilateur C le programme exécuté par le DSP. Une telle utilisation de PZT en mode oscillant permet également de limiter le signal détecté au seul terme croisé d'intérêt comme nous l'expliquons dans la section 2.5.

2.4 *Chideuportatif*'

2.4.1 Améliorations de la séquence de deux impulsions

Comme nous l'avons développé largement dans la section 2.2, le problème crucial du contrôle des délais temporels τ_i en spectroscopie multidimensionnelle en général et en spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge en particulier nécessite d'apporter un soin minutieux au montage expérimental. Il s'agit

- de limiter au maximum la taille des montages interférométriques qui engendrent les délais variables τ_i ,
- de réaliser l'acquisition le plus rapidement possible de façon à empêcher les fluctuations de ces délais,
- de perfectionner le plus possible l'électronique de mesure et d'asservissement de façon à obtenir un contrôle en temps réel et avec une excellente précision sur les délais τ_i .

Du point de vue des applications et suivant le schéma de la figure 1.11, il faut remarquer que toute boîte noire capable de fabriquer des séquences d'impulsions suivant les critères énoncés ci-dessus permettra de transformer une expérience de détection cohérente d'une émission non-linéaire en expérience de spectroscopie multidimensionnelle. C'est pourquoi notre montage, qui permet de réaliser une séquence d'impulsions répondant à ces exigences, s'appelle « $\chi^{(2)}$ portatif» (*Chideuportatif*').

La section 2.2.5 souligne néanmoins qu'il conviendra alors d'être extrêmement vigilant sur la précision de la détection cohérente du champ signal émis à la suite de la séquence d'impulsions. Nous avons en effet montré qu'une stabilité suffisante du délai τ_1 pour la détection d'une émission linéaire unidimensionnelle par interférométrie temporelle pouvait être très largement insuffisante pour une expérience bidimensionnelle.

2.4.2 En pratique

Nous proposons de remplir les conditions énoncées en 2.4.1 grâce au montage de la figure 2.46 photographié figure 2.48. Ce montage a été réalisé en collaboration avec Adeline Bonvalet (LOB). Ce montage est prévu pour une mesure de $\chi^{(2)}$. Placé sur le trajet d'un laser exciteur L, il doit donc générer une séquence parfaitement contrôlée de deux impulsions séparées d'un délai variable τ . Cette séquence est engendrée par la partie du montage isolée pour plus de clarté figure 2.47.

PZT longue course

Dans ce montage expérimental portatif monté sur un *breadboard* de 30 cm \times 45 cm, le moteur pas-à-pas de la figure 2.24 par exemple est remplacé par une cale piézoélectrique longue course (200 μm de course). L'idée est d'utiliser cette cale PZT à la fois pour le balayage des délais et l'asservissement. Notons que les 200 μm de course de la cales piézoélectrique autorisent une résolution spectrale de $\Delta\omega \approx 0.8$ THz sur l'axe spectral conjugué du délai temporel τ variable grâce à PZT. Nous évitons ainsi la combinaison inconfortable d'un moteur et d'une cale à l'origine de la procédure itérative du 2.2.3 page 76. Ce choix impose des contraintes

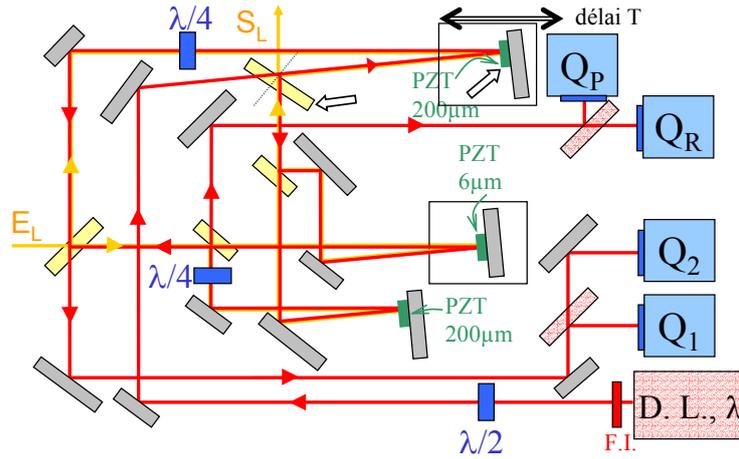


FIG. 2.46 – Montage expérimental complet pour un « $\chi^{(2)}$ portable» (Chideuportatif) version trois impulsions (voir texte). E_L et S_L sont respectivement l'entrée et la sortie du laser exciteur. D.L. est la diode laser à la longueur d'onde λ qui stabilise le montage suivant le principe de la figure 2.20. Q_1 , Q_2 , Q_P et Q_R sont des photodiodes qui détectent des franges temporelles de même nom. Devant chacune est placé un polariseur. Les lames retard demi-onde ($\lambda/2$) et quart d'onde ($\lambda/4$) modifient la polarisation de la diode mais pas celle du laser L. PZT : cales piézoélectriques de course $6 \mu\text{m}$ ou $200 \mu\text{m}$. FI : filtre interférentiel.

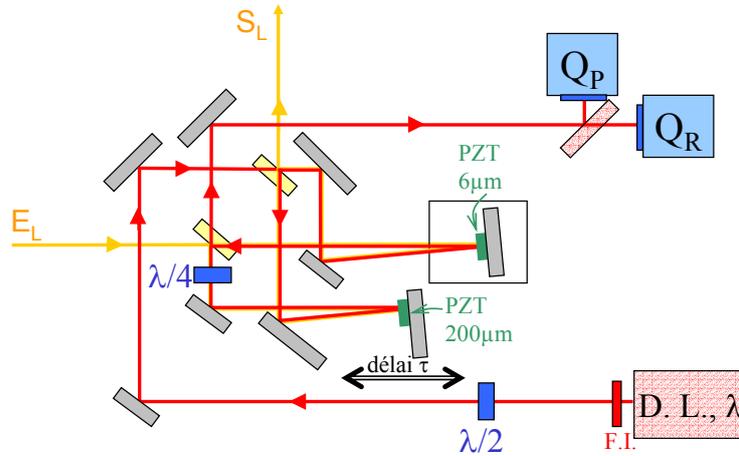


FIG. 2.47 – Montage expérimental partiel du « $\chi^{(2)}$ portable» (Chideuportatif) version deux impulsions (voir texte). E_L et S_L sont respectivement l'entrée et la sortie du laser exciteur. D.L. est la diode laser à la longueur d'onde λ qui stabilise le montage suivant le principe de la figure 2.20. Q_P et Q_R sont des photodiodes qui détectent des franges temporelles de même nom. Devant chacune est placé un polariseur. Les lames retard demi-onde ($\lambda/2$) et quart d'onde ($\lambda/4$) modifient la polarisation de la diode mais pas celle du laser L. PZT : cales piézoélectriques de course $6 \mu\text{m}$ ou $200 \mu\text{m}$. FI : filtre interférentiel.

importantes sur la dynamique de l'amplificateur haute tension puisque le déplacement sur toute la course de $200 \mu\text{m}$ correspond à 1000 V et qu'un asservissement à $\frac{\lambda_{\text{visible}}}{100}$ correspond à une maîtrise de fluctuations de tension de l'ordre de $\frac{1000 \times 0.8 \times 10^{-2}}{200 \times 2} = 20 \text{ mV}$. Pour des

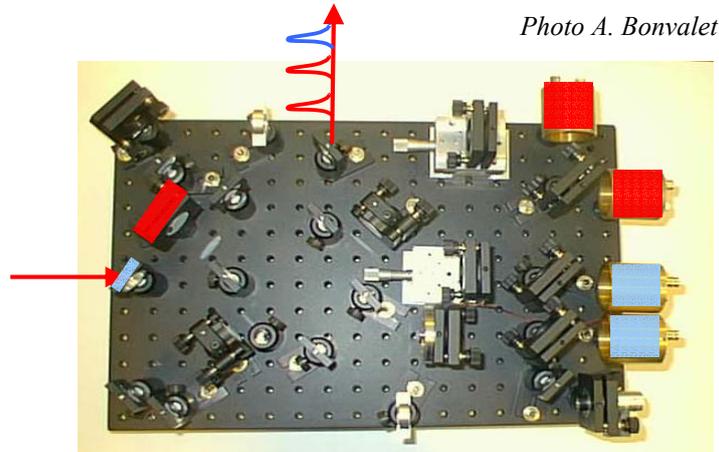


FIG. 2.48 – Photo du montage expérimental de la figure 2.46.

corrections de chemins optiques à plus de 600 Hz , nous avons de plus ajouté sur le montage une cale piézoélectrique de course $6 \mu\text{m}$ capable de répondre à une dizaine de kHz pour des déplacements de quelques dizaines de nanomètres. Ce deuxième PZT peut de plus se révéler utile pour du double choppage (voir 2.5.3).

Le montage complet présenté figures 2.46 et 2.48 génère en fait une séquence de 3 impulsions $E(t - \tau)$, $E(t)$ et $E_0(t + T)$ d'où l'emploi de quatre photodiodes et de deux PZT longue-course. L'intérêt de ce montage à trois impulsions est démontré en 3.2.5 et dans l'annexe C.2. L'utilisation de polariseurs devant les photodiodes, de lames quart d'onde et demi-onde permet d'engendrer tous les signaux de franges temporelles nécessaires à la mesure donc à la stabilisation des délais T et τ . Les lames retard sont orientées de façon à ne pas influencer la polarisation du faisceau laser L de l'expérience particulière sur laquelle nous monterons le *Chideuportatif*'.

Dans la mesure où le fonctionnement du *Chideuportatif*' complet n'a pas encore été démontré sur une expérience réelle²² nous ne donnons pas ici les détails des calculs qui établissent que les signaux des quatre photodiodes Q_1 , Q_2 , Q_P et Q_R permettent bien de connaître avec exactitude et de stabiliser les délais entre les impulsions.

Ainsi que nous l'expliquons en 3.2.5, la troisième impulsion est utilisée en géométrie non colinéaire dans le cas d'un champ signal émis par différence de fréquences et d'une utilisation pour une détection autoréférencée. Cette géométrie s'obtient en inclinant légèrement le miroir et la lame signalés par des flèches blanches figure 2.46. L'obtention des franges temporelles de référence sur les photodiodes Q_1 et Q_2 (entre deux faisceaux non colinéaires de la diode laser) nécessite alors l'utilisation d'une fente comme nous l'avons expliqué en 2.2.1 (page 66) et mis en œuvre en 2.2.5 (page 89).

²². bien que plusieurs de ses aspects soient discutés et démontrés dans ce travail

Commande numérique centralisée

Le montage *Chideuportatif'* utilise le principe du contrôle numérique de la cale piézoélectrique démontré dans la section 2.3.

Dans le cas du *Chideuportatif'* cependant, le contrôle du délai par le DSP inclut non seulement l'asservissement décrit section 2.3 mais également le balayage des délais par le biais du (des) PZT longue-course d'où les contraintes sur la dynamique et la stabilité de les amplificateurs haute-tension commandé par le DSP et alimentant les PZT longue-course évoquées au paragraphe précédent.

Comme le schématise la figure 2.49, toutes les mesures et toutes les commandes sont donc maintenant centralisées dans un DSP, programmable. Cette innovation permet une grande souplesse d'utilisation du *Chideuportatif'*.

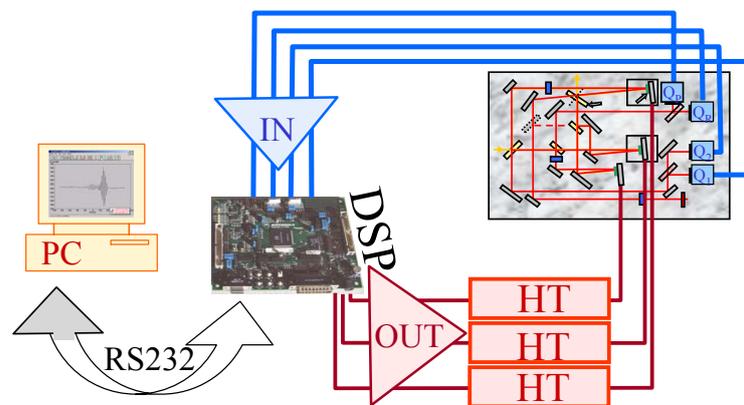


FIG. 2.49 – Principe de contrôle du *Chideuportatif'* : les signaux issus des photodiodes Q_i (IN) sont traités par le DSP qui calcule les déplacements appropriés pour les cales piézoélectriques en fonction de l'acquisition en cours. Ces déplacements sont commandés par des tensions 0-5 V (OUT) modulant des amplificateurs haute tension 0-1000 V.

2.5 Isoler un terme croisé

Cette section énumère brièvement les solutions existant pour isoler un «terme croisé» particulier dans une émission, c'est-à-dire pour isoler la part de cette émission qui dépend de l'effet combiné de plusieurs champs excitateurs différents.

2.5.1 Position du problème en spectroscopie multidimensionnelle

Comme le montre l'équation 1.53, une séquence d'impulsions peut être à l'origine d'une multitude de signaux non-linéaires. Ces signaux sont tous compris dans l'émission décrite par l'équation 1.28. Or, seul le terme croisé 1.54 qui fait intervenir une fois et une seule chaque impulsion de 1.52 contient toute l'information nécessaire à une mesure complète de $\Xi^{(n)}$. C'est le terme croisé d'intérêt en spectroscopie multidimensionnelle qu'il convient de savoir isoler.

La double transformée de Fourier de la carte à deux dimensions temporelles du signal bidimensionnel visible-infrarouge d'une nanostructure à puits quantiques figure 2.36 donne une raison supplémentaire de ne vouloir conserver que le champ signal intéressant. Dans le cas où les délais temporels τ_i fluctuent, après transformées de Fourier, les termes qui composent l'émission non-linéaire peuvent être étalés voire répliqués sur la carte à plusieurs dimensions spectrales de la réponse non-linéaire. En particulier, les termes inintéressants de l'émission non-linéaire désignés par $E_{\text{projections}}$ dans l'équation 1.53 peuvent venir brouiller le terme d'intérêt $E_{\text{croisé}}^{(n)}$. C'est ce qu'illustre la comparaison de la figure 2.36 dans le domaine spectral et du schéma 3.18 calculé dans la section 3.2.1. Le pic autour de $(\omega_1 = 0, \omega_2 = \omega_0)$ qui apparaît dans la théorie mais disparaît dans l'expérience est malheureusement celui qui permet de retrouver $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$.

2.5.2 Par le calcul

La carte 3.18 de la section 3.2.1 montre que, dans le cas d'une émission par différence de fréquences, les contributions inintéressantes $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$ au champ émis à la fréquence différence se trouvent séparées des autres après transformées de Fourier. Dans le cas d'une expérience idéale cette méthode devrait suffire. Nous avons déjà souligné dans le paragraphe précédent que, dans notre cas, cette séparation par le calcul est insuffisante.

On peut également imaginer de soustraire au signal temporel les contributions inintéressantes que l'on pourrait mesurer séparément. De façon générale, cela ajoute du bruit au signal. Dans notre cas particulier, l'échec de la tentative de recalage laisse présager que la soustraction des champs parasites $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$ engendrés par chacune des impulsions excitatrices séparément ajouterait des phases temporelles aléatoires au signal et ne rendrait pas la carte spectrale plus lisible.

2.5.3 Expérimentalement

Expérimentalement, comment peut-on mesurer seulement le terme croisé intéressant ?

Déphasage

En résonance magnétique nucléaire (cf. 1.13), le terme croisé est isolé en appliquant un déphasage $\delta\phi_i$ à chacun des champs excitateurs E_i et en détectant le champ signal ayant le bon déphasage, combinaison linéaire des $\delta\phi_i$. Utiliser des déphasages pour isoler des termes particuliers est bien sûr applicable dans le domaine optique [103, 104] et même particulièrement commode si la séquence d'impulsions est engendrée par un pulse-shaper (voir C.2 annexe C). Cette technique [105], de mise en œuvre délicate, a récemment été appliquée à la spectroscopie multidimensionnelle [106]. Le domaine optique a cependant d'autres ressources, interdites à la RMN, comme l'utilisation d'une géométrie d'excitation non-colinéaire ou la mise à profit de polarisations variés des champs excitateurs.

Géométrie non-colinéaire

La figure 2.50 donne un exemple de géométrie non-colinéaire pour une excitation par une séquence de 3 impulsions. Comme le montre la figure 2.51, les multiples signaux émis à

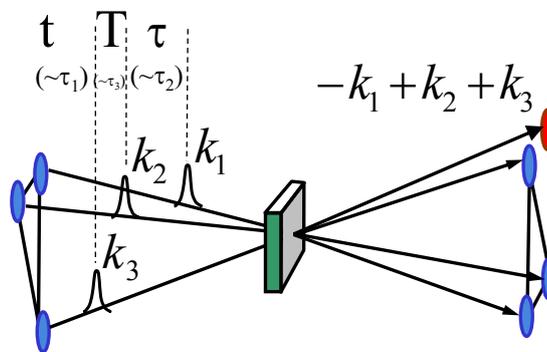


FIG. 2.50 – Configuration géométrique d'une expérience d'écho de photons cf 1.2.3.

la fréquence d'excitation sont séparés spatialement. Il «suffit» donc de ne détecter que le terme intéressant. Pour faciliter l'alignement de faisceaux dans des géométries d'autant plus complexes que l'ordre des processus non-linéaires étudiés est élevé, l'utilisation d'optiques diffractives [28, 96], déjà signalées pour la bonne stabilité qu'elles permettent, peut se révéler judicieuse.

Dans notre cas où nous devons focaliser les impulsions visibles sur notre échantillon émetteur, des faisceaux bien séparés comme ceux de la figure 2.51 sont impossibles à cause de la divergence importante de notre faisceau infrarouge. Cette solution reste en revanche envisageable pour des impulsions infrarouges engendrées par un système amplifié où les impulsions génératrices sont moins focalisées et les faisceaux infrarouges moins divergents.

Polarisations des champs incidents

Une piste utilisable en optique non-linéaire pour supprimer les contributions indésirables de l'émission est bien sûr l'utilisation des propriétés de symétrie du matériau émetteur. Ce

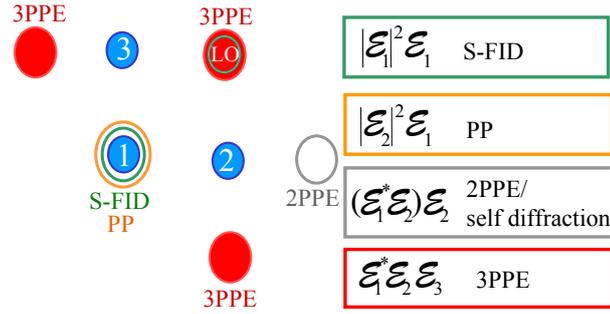


FIG. 2.51 – Divers signaux non linéaires émis après une excitation par une séquence de trois impulsions $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ et \mathcal{E}_3 : Autosaturation du champ (Saturated FID), signal pompe-sonde (PP), écho de photons à 2 impulsions (2PPE) et écho de photons à 3 impulsions (3PPE). Le terme croisé auquel on s'intéresse est ici l'écho de photons à trois impulsions 3PPE auquel est superposé spatialement et temporellement un oscillateur local (LO) pour une mesure cohérente.

moyen est détaillé en 3.2.3 page 136 dans le cas particulier du cristal d'AgGaS₂ que nous avons utilisé pour notre démonstration expérimentale. En résumé, l'utilisation d'un jeu bien choisi de polarisations $\{\alpha_i, i \geq 2\}$ pour les champs de la séquence excitatrice $\{\tau_i, i \geq 2\}$ permet de s'assurer que seule se produit l'émission polarisée suivant $\vec{\epsilon}_\alpha$ liée à un $\chi_{\alpha, \{\alpha_i, i \geq 2\}}^{(n)}$, tous les autres $\chi_{\alpha, \{\alpha_i, i \geq 2\}}^{(n)}$ étant nuls pour des raisons de symétrie du cristal ou de la molécule.

Cette piste particulière est malheureusement limitée à certains échantillons. La procédure de double-choppage que nous décrivons maintenant est quant à elle complètement générale.

Modulation mécanique et *Dithering*

Une technique dite de *double choppage* permet d'isoler la contribution croisée de deux impulsions E_2 et E_3 . En utilisant par exemple des modulateurs mécaniques (*choppers*), chaque impulsion E_i peut-être modulée à une fréquence f_i . Si f_2 et f_3 sont telles que la plus grande fréquence n'est pas un multiple de la plus petite, la détection du signal avec une détection synchrone qui démodule à la fréquence $f_2 + f_3$ permet d'isoler le terme croisé recherché.

La mise en œuvre de ces techniques de double choppage est plus ou moins aisée (possible) suivant le système d'asservissement analogique (2.2) ou numérique (2.3) utilisé pour stabiliser le délai entre les deux impulsions E_2 et E_3 dont on veut isoler la contribution croisée. Nous séparons donc la discussion dans les deux paragraphes qui suivent.

Asservissement analogique Dans notre cas et pour le système analogique de verrouillage de phase et de comptage de franges décrit en 2.2, le recours à des modulateurs mécaniques à l'intérieur de l'interféromètre est exclus : il perturberait le comptage en obturant alternativement chacun des faisceaux continus qui servent à fabriquer les signaux de référence Q_1

et Q_2 .

Dithering On peut alors songer à une technique proche de la technique de verrouillage dynamique décrite en 2.2.2 page 69 : le *dithering*. La modulation du champ signal est alors fournie non par une obturation périodique du faisceau par un chopper mais par l'oscillation d'une cale piézoélectrique placée à l'arrière d'un miroir. Remarquons que l'utilisation d'un DSP (voir section 2.3.1) pour la commande de la cale piézoélectrique rend les oscillations autour d'une position asservie particulièrement faciles à implémenter.

Dans notre cas, un chopper en aval de l'interféromètre²³ et tournant à la fréquence f_2 conjugué à l'oscillation de la cale PZT utilisée dans toute la section 2.2 à la fréquence f_3 et autour d'une position moyenne asservie permettrait seulement de s'affranchir d'une seule ($E_2^{(2)}$) des deux contributions parasites $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$.

Asservissement numérique : chopper quand même Il est donc bien nécessaire de moduler indépendamment les deux voies de l'interféromètre.

- Cela peut se faire au moyen de deux cales piézoélectriques et sera donc possible sur le *Chideuportatif*'.
- Par ailleurs, l'obturation périodique de chacune des voies de l'interféromètre n'est plus un problème si l'asservissement et le comptage de franges sont assurés par un DSP qui échantillonne les signaux des franges temporelles Q_1 et Q_2 de façon à ne pas prendre ces signaux en compte pendant les laps de temps où ils sont obturés. Le système décrit et démontré section 2.3 est donc parfaitement adapté au double-choppage s'il est possible de choisir des fréquences mécaniques de modulation suffisamment rapides pour ne pas compromettre la qualité de l'asservissement.

Le modulateur mécanique Thorlabs MC1000 muni d'une roue à 60 fentes permet de moduler un faisceau jusqu'à 6 kHz (contre 2 kHz pour un chopper EGG). Il s'est cependant révélé que la synchronisation de deux modulateurs de ce type était d'une qualité inférieure aux spécifications et insuffisante pour nos expériences. Nous avons donc utilisé un seul chopper de façon à moduler les E_i à la même fréquence F avec un déphasage de $\varphi = \frac{\pi}{2}$ entre les deux modulations.

Principe Comme l'indique la figure 2.52, une telle modulation des deux champs excitateurs aboutit à des champs signaux $E_i^{(2)}$ issus de chaque E_i modulés à F et détectables suivant deux phases orthogonales avec une détection synchrone. De plus, la contribution croisée $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ au signal, non nulle uniquement quand E_2 et E_3 sont présents peut-être détectée dans la composante à $2F$ du signal.

Il est intéressant de noter que les composantes à $2F$ des signaux $E_i^{(2)}$ sont toujours nulles si ces signaux sont symétriques par rapport à l'axe noté «axe» de la figure 2.53 quelle que soit la phase de détection φ_{2F} utilisé pour détecter le signal à $2F$ et le déphasage φ entre les modulations de E_2 et E_3 . Pour des signaux asymétriques issus de champs excitateurs répliques l'un de l'autre tels que ceux de la figure 2.53, il existe toujours une phase φ_{2F} particulière de la détection à $2F$ qui permet d'annuler les contributions individuelles $E_i^{(2)}$ à condition qu'elles soient modulées en opposition de phase (φ_{2F}). Cette valeur de la phase

23. qui module le faisceau laser à l'origine du signal mais pas le laser continu utilisé pour générer les signaux de franges Q_1 et Q_2

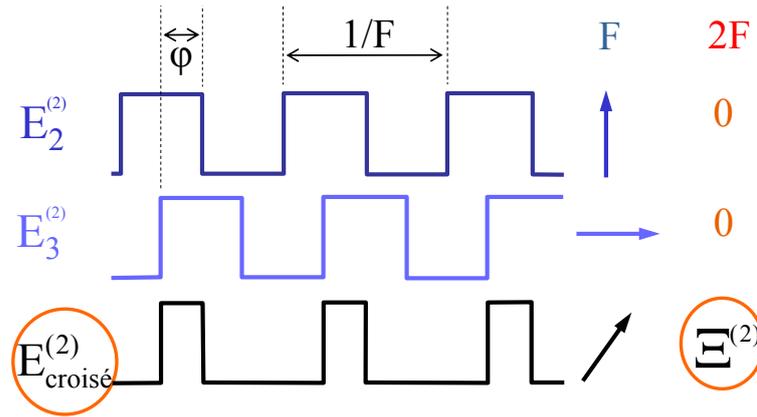


FIG. 2.52 – Modulations des différents champs signaux $E_2^{(2)}$, $E_3^{(2)}$ et $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ issus des champs excitateurs E_2 et E_3 . A droite, une représentation schématique des phases de détection de chacun de ces signaux démodulés à F , fréquence de rotation du chopper, par une détection synchrone. Signaux détectés à $2F$ dans le cas idéal de signaux symétriques.

correspond sur la figure 2.53 à une surface à carreaux de même aire que la surface à tirets. Dans ce cas-là en effet, le coefficient de Fourier à $2F$ des signaux $E_i^{(2)}$ est nul²⁴ et donc le signal mesuré par la détection synchrone à $2F$ est exclusivement le terme croisé d'intérêt.

En pratique En pratique les modulations à F de la figure 2.52 sont réalisées par le montage expérimental de la figure 2.54.

La valeur de φ est ajustée en translatant le modulateur mécanique le long d'une direction faisant un angle de 45° avec les faisceaux. La position du chopper est choisie de façon à annuler le signal $E_3^{(2)}$ détecté par une détection synchrone à F dont la phase a été ajustée pour maximiser $E_2^{(2)}$. En pratique cette annulation peut être réalisée à mieux que 1.6 %.

La valeur de φ_{2F} est choisie de façon à annuler le signal détecté à $2F$ lorsque l'un des deux voies E_2 ou E_3 est obturée. En pratique l'intensité résiduelle pour chacune des voies est plus petite que 1.6 % de l'intensité maximale détectée à $2F$ lorsque les deux voies sont présentes (et en verrouillant τ_2).

La figure 2.55 présente une démonstration expérimentale de ce dispositif. Le passage à un système d'asservissement numérique permet, par double choppage en opposition de phase des champs excitateurs E_2 et E_3 , d'isoler la contribution croisée au signal en détectant le signal à $2F$ avec une phase appropriée φ_{2F} . Cette contribution n'apparaît figure 2.55 que lorsque le délai τ_2 entre E_2 et E_3 est proche de zéro. Pour de grands délais τ_2 (suffisants pour que les supports temporels de E_2 et E_3 soient disjoints), le signal détecté à $2F$ est nul.

Composante à F

²⁴. en toute rigueur il conviendrait de représenter la courbe en créneau en trait gras comme une fonction sinus ...

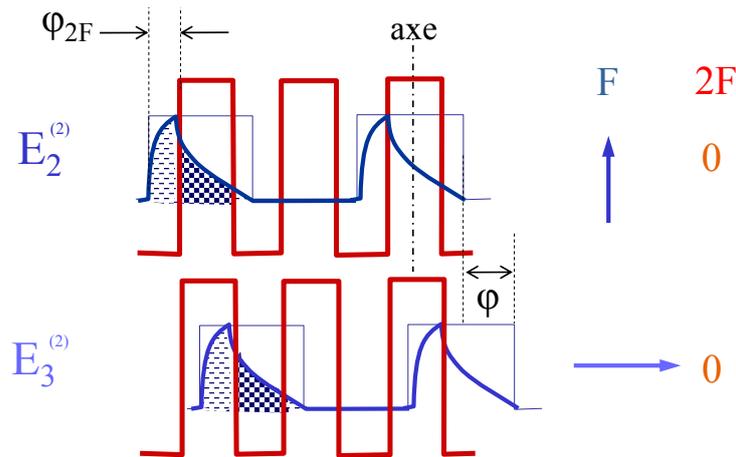


FIG. 2.53 – Modulations de champs signaux $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$ asymétriques (par rapport à l'axe noté «axe») et identiques. Si $\varphi = \frac{\pi}{2}$, il existe une valeur φ_{2F} de la phase de détection à $2F$ qui permet d'annuler les contributions à $2F$ de $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$.

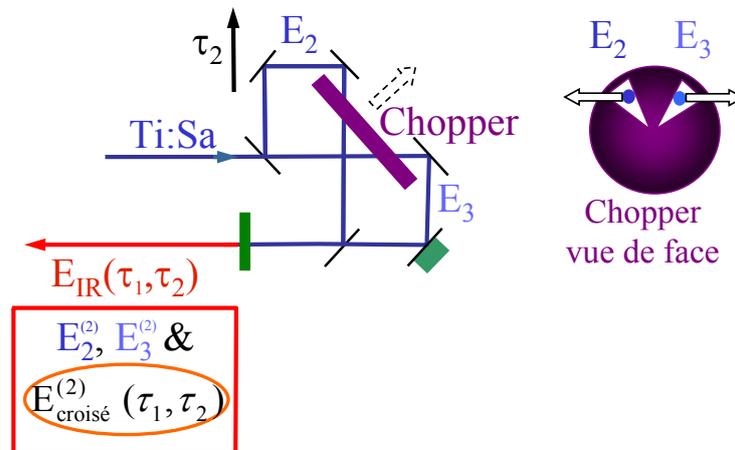


FIG. 2.54 – Schéma expérimental pour isoler le terme non-linéaire croisé $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ de l'émission non-linéaire $E_{\text{IR}}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) = E_2^{(2)} + E_3^{(2)} + E_{\text{croisé}}^{(2)}$. Sur la vue de face du chopper à droite, seules 2 fentes sur 60 sont représentées. Les flèches blanches schématisent le déplacement des faisceaux consécutifs à une translation du chopper le long de la flèche pointillée de façon à ajuster la phase relative (notée φ figure 2.52) de modulation entre les signaux $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$. Le rectangle plein est un échantillon non-linéaire à l'origine du signal.

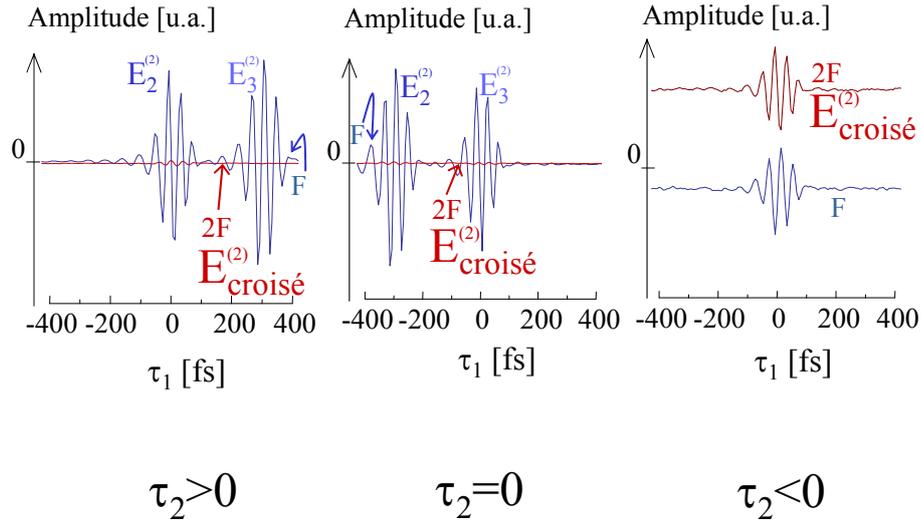


FIG. 2.55 – Démonstration expérimentale de l'isolement du terme non-linéaire croisé $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ par une détection à $2F$. F est la fréquence de rotation du chopper. τ_2 est le délai entre les deux champs excitateurs E_2 et E_3 . $\varphi_F \sim -45^\circ$ si on attribue les phases de détections 0° et 90° à $E_2^{(2)}$, $E_3^{(2)}$ respectivement.

La figure 2.52 illustre le fait que le signal détecté à F peut, suivant la phase de détection φ_F choisie, ne comporter que deux des trois termes $E_2^{(2)}$, $E_3^{(2)}$ et $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ composant le champ signal.

Si on attribue les phases de détections 0° et 90° à $E_2^{(2)}$, $E_3^{(2)}$ respectivement.

- Une détection à $\varphi_F = 0$ (resp $\frac{\pi}{2}$) élimine $E_3^{(2)}$ (resp $E_2^{(2)}$).
- Une détection à $\varphi_F = -\frac{\pi}{4}$ élimine $E_{\text{croisé}}^{(2)}$ pour des signaux $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$ d'amplitude comparable. C'est dans cette configuration que nous nous sommes placés pour l'acquisition des signaux de la section 3.3.

Le délai τ_2 entre $E_2^{(2)}$ et $E_3^{(2)}$ étant connu et bien contrôlé, l'acquisition de ce signal à F peut être utile pour recalibrer le délai τ_1 (délais entre le champ signal et le champ de référence utilisé pour la détection par interférométrie temporelle) dont nous avons discuté les instabilités préoccupantes en 2.2.5 page 85. La méthode utilisée pour ce recalibrage est détaillée et démontrée en 3.3.2 page 152.

Chapitre 3

Résultats

Ce chapitre présente les résultats obtenus en utilisant une séquence de deux impulsions visibles verrouillées en phase pour exciter un échantillon non-centrosymétrique. Il en résulte une émission par différence de fréquences dans l'infrarouge moyen qui dépend à la fois de l'excitation et de la réponse de l'échantillon.

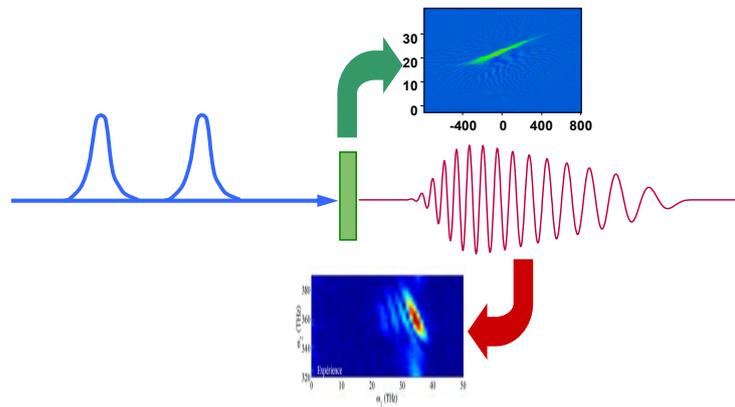


FIG. 3.1 – Une séquence d'impulsions visibles induit une émission infrarouge par l'intermédiaire d'un échantillon non-centrosymétrique. Une théorie sur la réponse de l'échantillon permet de mettre en forme le champ infrarouge (Fonction de Wigner en haut, voir figure 3.14). La maîtrise de l'excitation permet de caractériser entièrement la réponse de la matière : c'est la spectroscopie multidimensionnelle (Carte de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ du bas, voir figure 3.23).

Ces expériences peuvent prendre deux aspects, schématisés figure 3.1.

- Si la réponse de l'échantillon est bien connue, une manipulation arbitraire de la séquence excitatrice se répercute de façon calculable sur l'émission infrarouge. On dispose ainsi d'une méthode, tout à fait générale, pour mettre en forme une émission non-linéaire à partir d'un façonnage de l'excitation visible. Une telle démonstration de **façonnage indirect** constitue la **section 3.1**.

- Dans le cas symétrique où la réponse de l'échantillon est inconnue, l'émission infrarouge porte néanmoins l'empreinte de cette réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. L'utilisation d'une collection d'excitations judicieusement choisies permet alors de poser à l'échantillon la bonne question de façon à mesurer $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ (voir 1.1.4 page 19). Ce sont les expériences de **spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge** décrites dans la **section 3.2** pour le cas d'un échantillon à l'accord de phase et de réponse non-linéaire assez bien connue et dans la **section 3.3** pour des échantillons semi-conducteurs de réponses non-linéaires inédites.

3.1 Mise en forme d'impulsions dans l'infrarouge moyen

Mise en forme d'impulsion (pulse-shaping) désigne ici le contrôle, programmable, de l'amplitude et de la phase spectrale d'une impulsion.

Une impulsion *sur-mesure* fournit le champ exciteur le plus adapté à une expérience physique donnée. Ce champ peut également être porteur d'informations dans le cas des applications aux télécommunications optiques ou des expériences avec rétroaction du signal sur le champ exciteur [107–113]. A l'extrême, une impulsion lumineuse convenablement mise en forme peut guider un système de façon cohérente¹ d'un état quantique à un autre. Le façonnage d'impulsions est intimement lié à ces dernières expériences dites de *contrôle cohérent* ou *contrôle optimal* [114].

3.1.1 Pourquoi mettre en forme l'infrarouge ?

La dynamique ultra-rapide des réactions chimiques ou biologiques peut être sondée en utilisant des impulsions femtosecondes dans l'infrarouge, domaine spectral des transitions vibrationnelles. La mise en forme d'impulsions femtosecondes infrarouges permettrait le contrôle cohérent de l'évolution de paquets d'ondes vibrationnels.

Par exemple, pour conduire une molécule diatomique ou une liaison particulière et judicieusement adressée d'une molécule polyatomique jusqu'à la dissociation, c'est une impulsion dans l'infrarouge qui est nécessaire pour exciter la molécule d'un niveau vibrationnel à l'autre. Cependant, les niveaux successifs ne sont pas régulièrement espacés : il faut donc prendre en compte cette anharmonicité, schématisée figure 3.2, pour dissocier la molécule à résonance et de façon cohérente.

Une impulsion infrarouge intense où les fréquences successives nécessaires arrivent juste au bon moment (impulsion à dérive de fréquence ou *chirpée*) peut donc conduire au contrôle de l'excitation voire de la dissociation de cette liaison [115]. Ce contrôle de l'état quantique d'un système par une impulsion à dérive de fréquence a été démontré expérimentalement par passage adiabatique sur un atome de Rubidium dans le domaine picoseconde [116–118] ($\lambda_{\text{exc.}} \sim 780 \text{ nm}$) et pour l'excitation d'une molécule de NO [119] ($\lambda_{\text{exc.}} \sim 5.4 \mu\text{m}$) avec un laser CO₂ mis en forme par une paire de réseaux.

1. Une manipulation *cohérente* du système signifie que l'on conserve des possibilités d'effets d'interférences quantiques entre ses différents états propres : $\text{Tr}(\rho^2) > 0$, voire $\text{Tr}(\rho^2)$ constante tout au long de la manipulation du système ce qui garantirait un rendement de 100 % pour le passage d'un état quantique à l'autre.

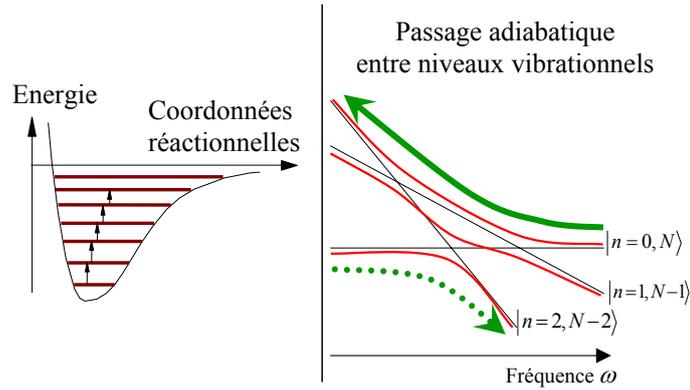


FIG. 3.2 – A gauche, anharmonicité du potentiel d’une molécule. A droite, passage adiabatique entre niveaux vibrationnels $|n\rangle$. N désigne le nombre de photons. Trait gras plein : passage adiabatique d’un niveau $|n = 0, N\rangle$ à un niveau $|n = 2, N - 2\rangle$ par absorption de deux photons de fréquence décroissante (chirp négatif).

3.1.2 Stratégie adoptée

Les techniques de mise en forme d’impulsions existant dans le domaine visible sont rappelées dans la section C.1 de l’annexe C. La transposition de ces techniques de *façonnage direct* dans le domaine de l’infrarouge moyen (5-20 μm) n’est pas immédiate.

- Certains des matériaux utilisés (cristal TeO_2 du Dazzler) pour la mise en forme ne transmettent pas dans ce domaine spectral.
- Un déphasage donné correspondant dans l’infrarouge à un chemin optique dans des cristaux liquides un ordre de grandeur plus grand que dans le visible, la plage de variation de la phase spectrale dans les systèmes utilisant des cristaux liquides est réduite.
- Il faut par ailleurs disposer d’éléments optiques adaptés (lentilles, réseaux).
- Enfin, la grande largeur relative de bande $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ des impulsions infrarouges dont le spectre peut s’étendre de 0 à 50 THz induit des contraintes importantes sur les systèmes de façonnage direct.

Stratégie : façonnage indirect

Les expériences d’Auston et collaborateurs [120] ont les premières utilisé une méthode de *façonnage indirect* qui consiste à utiliser la maîtrise des impulsions dans le domaine optique ($10^2 - 10^3$ THz) pour engendrer des impulsions mises en forme dans un autre domaine de longueur d’onde.

La stratégie adoptée [92], représentée figure 3.3, est tout à fait générale et proche d’une démarche courante en électronique. La mise en forme d’un signal dont le support spectral caractérisé par la largeur de bande $\Delta\omega$ et la fréquence centrale ω_0 sont du même ordre est difficile. Elle impose en effet au système de mise en forme des contraintes telles qu’il est préférable de travailler sur un signal modulé à la fréquence ω_v d’une porteuse, loin de la

fréquence nulle.

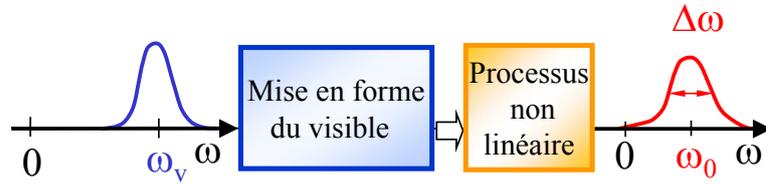


FIG. 3.3 – Stratégie adoptée pour la mise en forme d’une impulsion dont la fréquence centrale ω_0 est de l’ordre de la largeur de bande $\Delta\omega$.

Dans le cas de signaux à ω_0 obtenus par des processus non-linéaires, la fréquence ω_v visible ou dans l’infrarouge proche du signal intense à l’origine de l’émission non-linéaire est une fréquence de porteuse toute trouvée.

Supposons que la susceptibilité non-linéaire du cristal où s’effectue le processus non-linéaire, du second ordre, soit non résonnante, c’est-à-dire indépendante des fréquences dans le domaine spectral d’excitation. Mettre en forme le champ émis revient à savoir mettre en forme l’intensité à ω_v (voir par exemple l’équation 1.2). La mise en forme est donc réalisée en amont du processus non-linéaire. L’émission non-linéaire peut bien sûr être alors moins efficace que dans le cas d’une mise en forme en aval du processus non-linéaire utilisant des transpositions dans le domaine infrarouge des techniques exposées en C.1 page 177. Il faut cependant garder à l’esprit que l’émission non-linéaire est parfois saturée et limitée par des processus tels que l’absorption à deux photons. Une excitation à ω_v mise en forme de telle sorte que son intensité temporelle soit moindre peut donc au contraire aboutir à une émission tout aussi voire plus intense [121–123].

Travaux précédents Cette approche de façonnage indirect a été utilisée dans des domaines de longueur d’onde variés comme le montre la figure 3.4.

Pour la génération d’un champ mis en forme de façon à ce que son support spectral soit le plus étroit possible autour de la fréquence centrale ω_0 , les expériences [120, 122, 123, 126] utilisent un processus non-linéaire à partir d’un champ primaire dont l’amplitude est modulée à la période $T = \frac{1}{\omega_0}$. Cette séquence quasi-périodique d’impulsions à la période T est engendrée par une technique qui s’inspire du domaine des radars : le mélange de fréquences entre deux impulsions chirpées linéairement. Il peut s’agir soit du battement entre deux impulsions de même chirp [120, 123, 126] décalées temporellement soit de la somme de fréquences entre deux impulsions de chirps opposés [122]. Un tel train d’impulsions peut aussi être engendré par un modulateur à cristaux liquides [121]. Dans tous les cas, la période T est réglable : l’impulsion obtenue à ω_0 est accordable. Cette technique est abordée avec

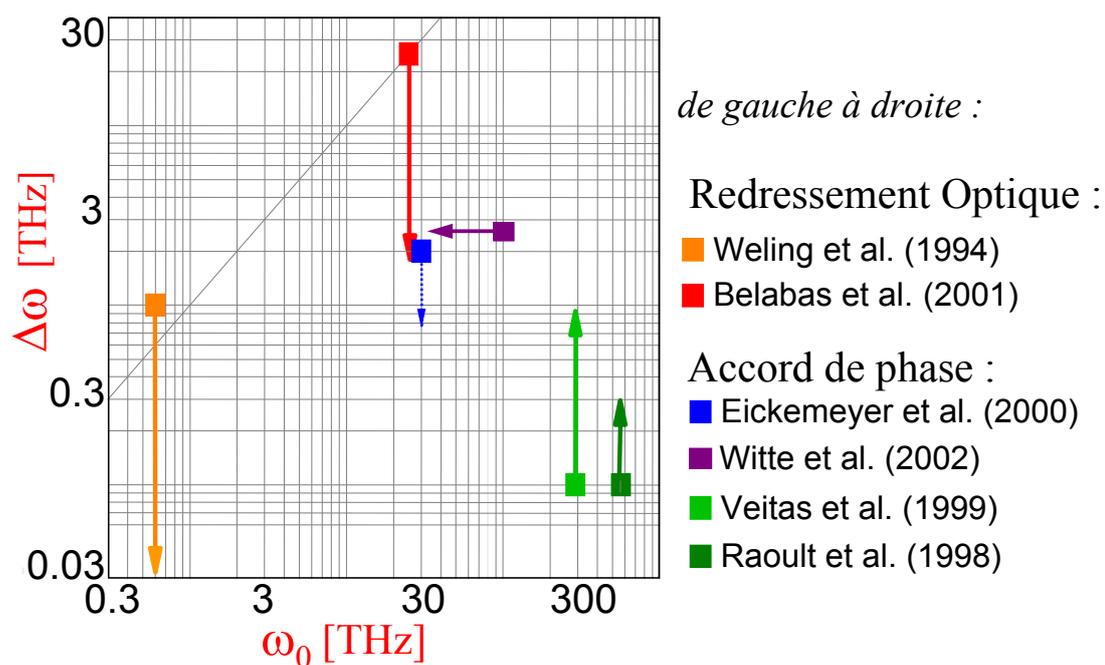


FIG. 3.4 – Largeur de bande $\Delta\omega$ accessible pour l'émission non linéaire à la fréquence ω_0 mise en forme (notations de la figure 3.3). De la gauche vers la droite les résultats présentés correspondent à : Weling et al. (1994) [120], Belabas et al. (2001) [92], Eickemeyer et al. (2000) [124], Witte et al. (2002) [125], Veitas et al. (1999) [126] et Raoult et al. (1998) [122]. NB: La référence du texte [123] a les mêmes caractéristiques que [120].

plus de détails dans la section suivante.

Si l'efficacité n'est pas un des buts visés, il existe, bien sûr, une autre façon de générer une intensité visible modulée à une fréquence fixée : isoler deux composantes spectrales du spectre visible (par une des méthodes exposées dans l'annexe C) pour les faire battre. C'est le procédé utilisé par [127] pour une génération terahertz monochromatique accordable.

Une mise en forme d'impulsions dans le domaine de l'infrarouge moyen a été démontrée récemment [124]. Le champ émis y est caractérisé en amplitude et en phase par échantillonnage électro-optique (voir la discussion sur la détection cohérente d'un champ infrarouge en 2.1.2 page 58). Le champ optique est mis en forme comme dans [121] en utilisant des cristaux liquides dans le plan de Fourier d'une ligne à dispersion nulle. Ce champ primaire est ensuite focalisé dans un échantillon de GaSe à l'accord de phase de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Accord de phase ou redressement optique? La figure 3.4 distingue deux types de processus non-linéaires pour le façonnage indirect d'impulsions à des fréquences somme ou différence.

- Le processus non-linéaire utilisé pour la génération du signal à ω_0 peut être le redressement optique dans un échantillon mince et non-biréfringent décrit en 2.1.2 page 53. La largeur de bande accessible $\Delta\omega$ pour le signal mis en forme est alors de l'ordre de ω_0 .
- Dans un échantillon plus épais (épaisseur L) et biréfringent, l'efficacité du processus de conversion de fréquences est augmentée si on travaille à l'accord de phase comme expliqué en 3.2.3 page 131. La largeur de bande accessible se trouve alors limitée par la relation d'accord de phase [14] du type $\frac{\exp(i\Delta k(\pm\omega_2, \omega_3)L-1)}{\Delta k(\pm\omega_2, \omega_3)}$.

Il convient donc de choisir l'un ou l'autre des processus suivant les impulsions mises en forme souhaitées : large-bande ou générées avec une grande efficacité de conversion (et synchronisées avec une impulsion ultra-brève).

Comme D.H. Auston et ses collaborateurs dans le domaine terahertz ($\omega_0 \sim 1 \text{ THz}$) [120], nous avons utilisé le redressement optique pour la mise en forme d'un champ à la fréquence $\omega_0 \sim 10 \text{ THz}$, dans l'infrarouge moyen. Nous montrons théoriquement et expérimentalement dans toute cette section que, dans ce cas, la relation entre le champ incident et l'émission dans l'infrarouge moyen est bien plus directe que dans le cas d'une émission par un cristal épais, dominée par l'accord de phase [124].

Cette démarche est finalement exactement semblable au principe des premiers récepteurs radio dits *postes à galène* dont un exemple est donné figure 3.5. La galène est un composé cristallisé de sulfure de plomb semi-conducteur. Ce cristal semi-conducteur effectue le redressement de l'onde hertzienne, modulée en amplitude, qui correspond à notre faisceau visible façonné. Un morceau de galène, un écouteur et une bonne antenne sont donc des éléments suffisants pour constituer la base d'un tel récepteur², fabriqué pour la première fois par George W. Pickard en 1903.

2. Une bobine d'accord supplémentaire permet de choisir la fréquence hertzienne écoutée et de ne pas se laisser imposer l'émission la plus forte ...



FIG. 3.5 – Photo [128]: Un poste à galène. La pointe à ressort (cat whiskers) vient en contact avec le morceau de galène fixé sur un support en laiton. Il faut rechercher par tâtonnement le point sensible de la pierre qui donne la meilleure audition. D'autres minéraux peuvent être employés comme détecteur : chalcopyrite, carborundum, silicium . . .

3.1.3 Résultats

Théorie

Comme nous l'avons expliqué en 2.1.2 pages 54-55, pour un champ infrarouge engendré par redressement optique, l'équation 2.2

$$E_{\text{IR}}(\omega) \propto [i\omega] \times \mathcal{F}_t(I_{\text{visible}}(t)) \quad (3.1)$$

lie directement l'intensité visible excitatrice au champ infrarouge émis. Il faut cependant noter que pour écrire cette équation nous avons fait l'hypothèse d'un $\chi^{(2)}$ non résonnant. Nous reviendrons sur cette hypothèse à la section 3.1.4. Par ailleurs le terme en $[i\omega]$ de l'équation 2.2 rappelée ci-dessus correspond au champ rayonné par la polarisation pour un point source et un échantillon infiniment mince. Pour des matériaux non-linéaires épais ou absorbants ou encore si l'on recherche une grande précision dans le façonnage d'impulsion, ce terme doit être remplacé par une fonction de transfert exacte mesurée expérimentalement ou résultant d'une théorie plus élaborée.

Pour notre démonstration et en l'absence d'un dispositif de façonnage d'impulsions plus sophistiqué³, nous avons nous aussi utilisé comme intensité excitatrice à ω_v les battements entre deux impulsions chirpées linéairement, E_1 et E_2 . Pour deux impulsions excitatrices $E_1(t)$ et $E_2(t)$, séparées d'un délai variable τ , l'intensité excitatrice I_{visible} s'écrit

$$I_{\text{visible}}(t) = |\mathcal{E}_1(t) + \mathcal{E}_2(t - \tau)|^2 = |\mathcal{E}_1|^2 + |\mathcal{E}_2|^2 + [\mathcal{E}_1^*(t)\mathcal{E}_2(t - \tau) + c.c.]. \quad (3.2)$$

- Étant donnés les chirps importants utilisés dans l'expérience, la différence de fréquences à l'intérieur du spectre d'une seule impulsion E_i n'engendre que des fréquences très basses. Le redressement optique des deux premiers termes rayonne donc des champs basse fréquence hors de la bande de détection de notre détecteur infrarouge.

3. La section C.3 de l'annexe C (page 179) traite des points à prendre en compte pour utiliser un dispositif de mise en forme, le Dazzler, sur notre oscillateur.

- Les termes croisés, entre crochets dans l'équation 3.2, peuvent au contraire donner lieu à une oscillation plus rapide à la fréquence de battement $\omega_{\text{IR}}(t)$. Cette intensité visible oscillante rayonne dans l'infrarouge moyen après un redressement optique. D'un autre point de vue, il s'agit d'un processus de différence de fréquences entre $E_1(t)$ et $E_2(t)$.

La phase de ces termes croisés dépend de la différence de phases entre $E_1(t)$ et $E_2(t - \tau)$. Le délai τ doit donc être stabilisé (cf. 2.2.2 page 68) pendant chaque mesure du champ infrarouge émis E_{IR} . Ainsi, la phase de E_{IR} , champ mis en forme dans l'infrarouge dont l'amplitude et la phase doivent être parfaitement et arbitrairement contrôlées, ne fluctue pas.

Fréquence instantanée Notons φ_1'' et φ_2'' les dérivées secondes des phases spectrales des impulsions 1 et 2 à la fréquence centrale visible de ces impulsions.

$$\varphi_i'' = \left. \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_v} = \varphi_i''(\omega_v). \quad (3.3)$$

Pour des chirps importants, ce qui correspond à nos expériences, chaque impulsion E_i peut être associée à sa fréquence instantanée

$$\omega_i(t) \sim \omega_v + t/\varphi_i'' \quad (3.4)$$

La fréquence de battement est donc

$$\omega_{\text{IR}}(t) = |\omega_1(t) - \omega_2(t - \tau)| \sim \text{signe}(\tau \cdot \Delta\varphi'') \times \left(\frac{1}{\varphi_1''} - \frac{1}{\varphi_2''} \right) t + \frac{|\tau|}{\varphi_2''}. \quad (3.5)$$

Suivant la valeur de $\Delta\varphi'' = \varphi_1'' - \varphi_2''$, on distingue deux situations pour le champ à la fréquence $\omega_0 = \omega_{\text{IR}}(t)$ émis par redressement optique des termes croisés de l'équation 3.2.

1. Si $\Delta\varphi'' = 0$, la fréquence engendrée est bien définie et vaut simplement

$$\omega_0 = |\tau|/\varphi_2'' \quad (3.6)$$

L'impulsion infrarouge ainsi engendrée est accordable et étroite spectralement. Le principe de l'expérience est illustré dans la partie haute de la figure 3.7.

C'est la méthode qu'ont utilisée Auston et ses collaborateurs [120] dans le domaine terahertz. Leur expérience est rappelée figure 3.6. L'impulsion terahertz mise en forme y est émise par une antenne photoconductrice à partir d'une séquence de deux impulsions visibles identiques qui ont été seulement partiellement recompressées après amplification et sont décalées d'un délai variable τ . L'émission terahertz est dans leur cas mesurée par autocorrélation : seul le spectre du champ émis est accessible et il est donc inutile de verrouiller la séquence d'impulsions visibles en phase.

2. Si $\Delta\varphi'' \neq 0$, la fréquence engendrée balaie une zone spectrale plus large : l'impulsion infrarouge émise est chirpée. La valeur de la dérivée seconde de la phase spectrale de l'impulsion infrarouge (son chirp) se déduit facilement de la pente de $\omega_{\text{IR}}(t)$, φ_{IR}'' :

$$\frac{1}{\varphi_{\text{IR}}''} = \text{signe}(\tau \times \Delta\varphi'') \times \left(\frac{1}{\varphi_1''} - \frac{1}{\varphi_2''} \right). \quad (3.7)$$

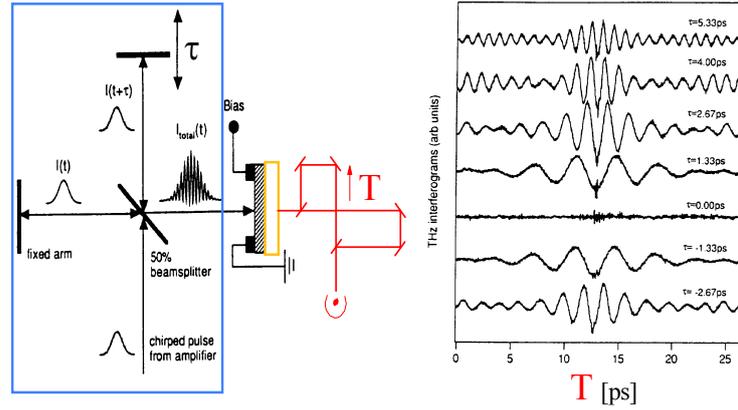


FIG. 3.6 – D’après [120], expérience de mise en forme d’impulsions dans le domaine terahertz ($\sim 1 - 3$ THz). A droite plusieurs autocorrélations du champ émis pour différentes valeurs de τ .

Le principe de l’expérience est illustré dans la partie basse de la figure 3.7.

Ce résultat peut également être obtenu dans le domaine spectral en utilisant l’approximation de la phase stationnaire. Dans la suite, nous allons cependant dépasser ce modèle simple et simuler nos résultats en utilisant directement l’intensité excitatrice expérimentale.

En résumé et comme il apparaît figure 3.7, dans le premier cas $\omega_{\text{IR}}(t)$ est indépendant du temps et l’impulsion engendrée est limitée par transformée de Fourier. A l’inverse dans le second cas, $\omega_{\text{IR}}(t)$ varie au cours du temps et l’impulsion engendrée présente un glissement de fréquence.

Expérience

Montage expérimental La figure 3.8 indique comment nous avons réalisé la mise en forme rudimentaire de l’intensité visible $I_{\text{visible}}(t)$ en utilisant les battements entre les fréquences simultanées de deux impulsions très chirpées. La dispersion linéaire des impulsions issues de notre oscillateur Ti:Sa est obtenue par des blocs de verre dispersif SF58 de 17.2 mm d’épaisseur.

Un seul bloc placé à la position (a) conduit à la situation $\Delta\varphi'' = 0$. Un second bloc ajouté en (b) permet d’obtenir $\varphi_1'' = 2\varphi_2''$ et donc $\Delta\varphi'' \neq 0$. Le champ $E_1(t) + E_2(t - \tau)$ est focalisé sur un échantillon non-centrosymétrique de GaAs $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ d’épaisseur 100 μm où s’effectue le redressement optique.

Le montage expérimental complet pour la détection du signal $S(T)$ est représenté figure 3.9. La source visible utilisée est décrite en 2.1.1. La séquence excitatrice $E_1(t) + E_2(t - \tau)$ provient d’un interféromètre Mach-Zehnder. Les phases de E_1 et E_2 sont verrouillées (cf. 2.2.2 page 68) à $\phi_{\text{lock}} = \frac{\pi}{2}$ en utilisant les franges spectrales du faisceau visible. Le choix de la valeur de la phase de verrouillage ϕ_{lock} n’influence que la phase absolue du champ infrarouge émis.

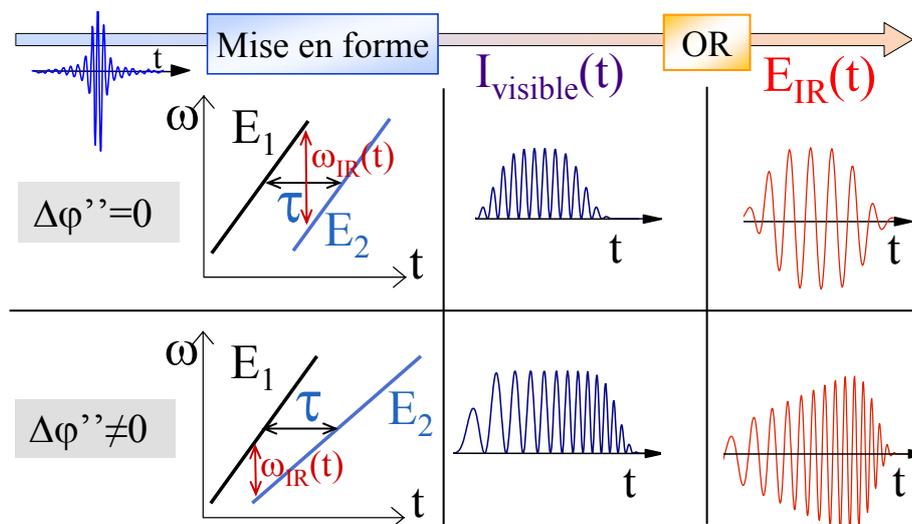


FIG. 3.7 – En haut : Principe de l'expérience pour l'obtention d'une impulsion $E_{IR}(t)$ «monochromatique» accordable, de façon analogue à l'expérience terahertz de la figure 3.6. En bas : Principe de l'expérience pour l'obtention d'une impulsion $E_{IR}(t)$ présentant un chirp positif. Le montage expérimental pour la génération de $I_{visible}$ est détaillé dans la section **Montage expérimental**.

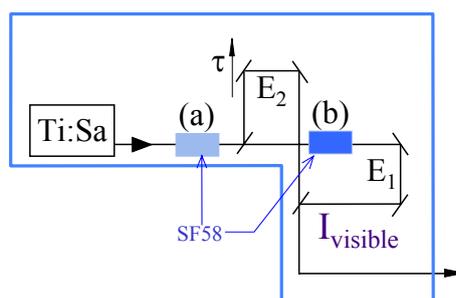


FIG. 3.8 – Façonnage d'impulsion rudimentaire utilisant des blocs de verre très dispersif (SF58).

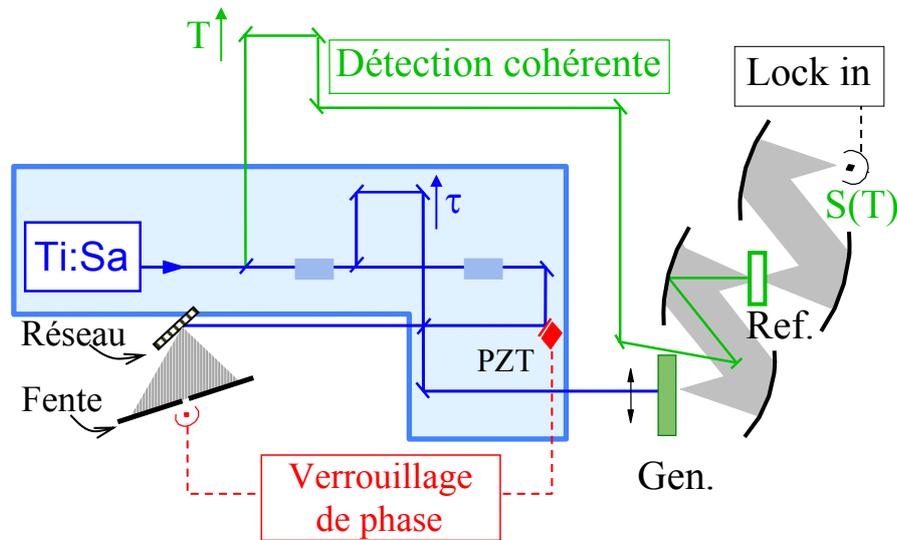


FIG. 3.9 – Montage expérimental pour la mise en forme d'impulsions large bande dans l'infrarouge moyen. Gen. : échantillon non centrosymétrique pour la génération par redressement optique du champ mis en forme E_{IR} . Ref. : échantillon pour la génération de E_{ref} , ici du GaAs . PZT : cale piézoélectrique. Les rectangles horizontaux représentent des blocs de verre dispersif (cf. figure 3.8).

Le champ émis E_{IR} est détecté de façon cohérente par interférométrie temporelle comme décrit à la section 2.1.2 page 58. Comme nous l'avons noté en 2.1.2, seul le spectre de l'impulsion de référence E_{ref} est connu. Cependant, tous les phénomènes imaginables pour la distorsion de notre impulsion de référence donnent une dispersion estimée à moins de 0.3 rad. pour la phase spectrale. Cette quantité est bien plus petite que la phase spectrale des impulsions mises en forme que nous mesurons : nous sommes donc particulièrement fondés ici à faire l'hypothèse d'une phase spectrale de l'impulsion de référence indépendante de la fréquence. Notre expérience est donc sensible à l'amplitude et à la phase du champ infrarouge E_{IR} . Ceci constitue une différence majeure avec l'expérience présentée figure 3.6 où seule l'amplitude spectrale du champ terahertz émis est mesurée et par laquelle l'émission d'un champ mis en forme chirpé n'aurait pu être démontrée.

Simulation de $I_{visible}(t)$ sans paramètre ajustable L'intensité excitatrice $I_{visible}(t)$ de l'équation 3.2 peut être calculée sans paramètre ajustable. Les spectres de E_1 et E_2 sont en effet mesurés avec un spectromètre. Ce spectromètre permet en outre de mesurer les délais τ et les phases spectrales et absorption induites par les morceaux de verre dispersif. Pour ces dernières mesures, extrêmement précises [24, 25], nous avons utilisé l'interférométrie spectrale par transformée de Fourier [43–45] (voir aussi la détermination du déplacement réel d'un moteur par cette technique section 2.2.3, page 72).

Impulsion infrarouge monochromatique accordable Dans le cas $\Delta\varphi'' = 0$, l'amplitude $A_{\text{exp}}(\omega)$ et la phase $\varphi_{\text{exp}}(\omega)$ de la transformée de Fourier du signal expérimental $\mathcal{F}_T[S(T)]$ sont représentées figure 3.10.

$$A_{\text{exp}}(\omega) \exp(i\varphi_{\text{exp}}(\omega)) = R(\omega) \mathcal{E}_{\text{ref}}^*(\omega) \mathcal{E}_{\text{IR}}(\omega), \quad (3.8)$$

d'après l'équation 2.6 et pour les fréquences positives représentées. E_{ref} est le champ infrarouge de référence engendré dans Ref. et R est la réponse spectrale du détecteur.

Le champ E_{IR} se déduit de l'intensité $I_{\text{visible}}(t)$, calculée pour les caractéristiques de notre expérience, par l'équation 3.1. En utilisant la réponse spectrale $R(\omega)$ donnée par le constructeur et représentée figure 2.11 et le spectre de l'impulsion de référence mesuré expérimentalement, nous déduisons de l'équation 3.8 la phase et l'amplitude théoriques, A_{th} et φ_{th} , représentées en trait plein figure 3.10.

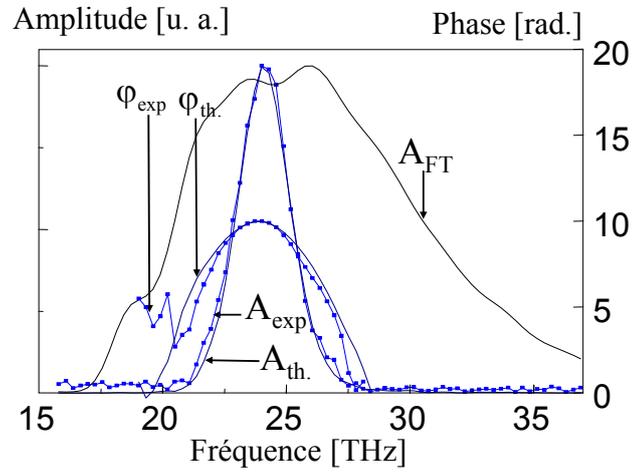


FIG. 3.10 – Amplitude A_{exp} et phase φ_{exp} spectrales du champ obtenu en appliquant le schéma proposé figure 3.7 pour $\varphi_1'' = \varphi_2'' = 4610 \text{ fs}^2$ et $\tau = 687 \text{ fs}$. L'amplitude A_{th} et la phase spectrale φ_{th} théoriques sont calculées en utilisant $I_{\text{visible}}(t)$ (voir texte). A_{FT} est le spectre obtenu par redressement optique d'une seule impulsion visible limitée par transformée de Fourier.

Dans le cas $\Delta\varphi'' = 0$, l'équation 3.6 estime la fréquence centrale de l'infrarouge émis à $\omega_{\text{IR}} = 24.1 \text{ THz}$ ce qui est parfaitement en accord avec l'expérience. Comme attendu, le spectre mesuré est significativement plus étroit que le spectre obtenu par redressement optique d'une seule impulsion limitée par transformée de Fourier $R(\omega)|E_{\text{ref}}(\omega)|^2$ représenté par A_{FT} figure 3.10.

Le spectre de l'émission est la transformée de Fourier du profil temporel de l'impulsion émise. Sa finesse est donc déterminée par le laps de temps (environ 2.7 ps) pendant lequel les deux impulsions chirpées sont synchrones. Cependant, le spectre obtenu ici est élargi par

la réponse spectrale du troisième ordre⁴ du SF58. Obtenir une impulsion longue de 2.7 ps à partir de ce spectre élargi impose donc un chirp très important sur l'impulsion infrarouge émise. Dans la mesure où l'approximation de l'impulsion très étirée de l'équation 3.4 reste valable pour E_1 , E_2 et E_{IR} , la formule 3.7 fournit une estimation pour le chirp de notre E_{IR} expérimental

$$\varphi_{\text{IR}}'' = \frac{\varphi_2''^2}{\delta}, \quad (3.9)$$

où δ est le terme d'ordre supérieur résiduel

$$\begin{aligned} \delta &= \varphi_1''[\omega_1(t_v + \tau)] - \varphi_2''[\omega_2(t_v)] \\ &\sim \left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega_v} \times (\omega_1(t_v + \tau) - \omega_2(t_v)) \sim \left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega_v} \times \frac{\tau}{\varphi_2''} \end{aligned} \quad (3.10)$$

avec t_v choisi de tel sorte que t_v et $t_v + \tau$ appartiennent au laps de temps où les impulsions visibles incidentes E_1 et E_2 sont synchrones. Soulignons que la divergence de l'équation 3.9 pour des impulsions E_1 et E_2 de dispersion rigoureusement quadratique n'est pas physique puisque cette équation cesse d'être valide pour une impulsion infrarouge émise E_{IR} peu étalée.

La théorie (A_{th} et φ_{th} figure 3.10) prend en compte toute la réponse du SF58, mesurée par interférométrie spectrale. Le champ E_{IR} expérimental observé est alors parfaitement reproduit (en amplitude et en phase). Les droites parallèles de la partie haute du schéma de principe 3.7 sont en fait des portions de paraboles dont l'a-parallélisme provoque un glissement de la fréquence de battement ω_{IR} de l'intensité visible.

Pour obtenir des impulsions infrarouges plus étroites spectralement, il suffirait de corriger cet a-parallélisme en introduisant un petit chirp positif sur la voie la moins chirpée de l'interféromètre de Mach-Zender. On ajoute ainsi une petite pente à l'une des deux portions de paraboles afin que la fréquence de battement entre les deux impulsions visibles E_1 et E_2 ne dérive pas. Expérimentalement, cela peut être réalisé en insérant par exemple deux prismes montés tête-bêche dans le faisceau visible. Ce montage permet en effet de régler le chirp introduit par translation d'un des deux prismes sans déviation du faisceau visible.

Enfin, le champ à support spectral étroit dans l'infrarouge moyen est accordable : d'après l'équation 3.6, il suffit en effet de faire varier le délai τ pour faire varier ω_0 . La figure 3.11 démontre cette accordabilité entre 19.7 et 35.5 THz .

Impulsions «chirpées» Dans le cas $\Delta\varphi'' \neq 0$, la figure 3.12 montre qu'il est facile de générer une impulsion infrarouge de chirp positif ou négatif en changeant simplement le signe du délai τ entre les deux impulsions visibles E_1 et E_2 .

Les amplitudes et phases spectrales de la transformée de Fourier du signal expérimental $\mathcal{F}_T[S(T)]$ ⁵ sont tracées figure 3.13 (carrés) pour deux délais de signes opposés. Les amplitudes et les phases théoriques, calculées sans paramètre ajustable à partir de l'intensité

4. C'est-à-dire liée à la dérivée $\left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega_v}$ de la phase spectrale d'une impulsion visible se propageant dans du SF58.

5. liée aux champs infrarouges mis en forme par 3.8

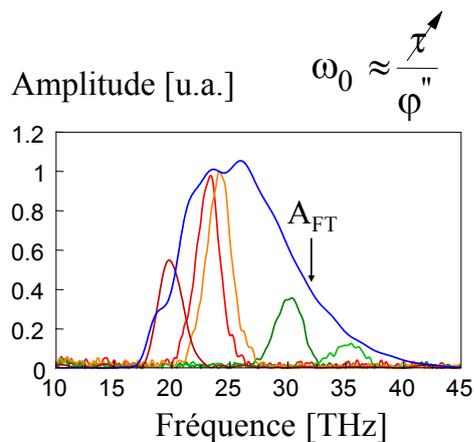


FIG. 3.11 – *Démonstration de l'accordabilité : spectres obtenus en faisant varier τ . A_{FT} est le spectre obtenu par redressement optique d'une seule impulsion visible limitée par transformée de Fourier (cf. figure 3.10). Le fait que A_{FT} soit la courbe enveloppe des spectres mis en forme montre que nous travaillons loin de la saturation [123].*

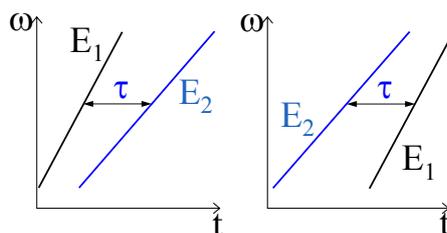


FIG. 3.12 – *Principe de l'expérience pour l'obtention d'impulsions présentant des chirps opposés.*

$I_{\text{visible}}(t)$ comme dans le cas $\Delta\varphi''=0$, sont représentées en trait plein. On constate dans ce cas également un très bon accord entre la simulation et l'expérience. Les amplitudes ont été normalisées en utilisant le spectre obtenu dans le cas monochromatique figure 3.10 pour lequel nous avons fait coïncider le maximum des émissions théorique et expérimentale.

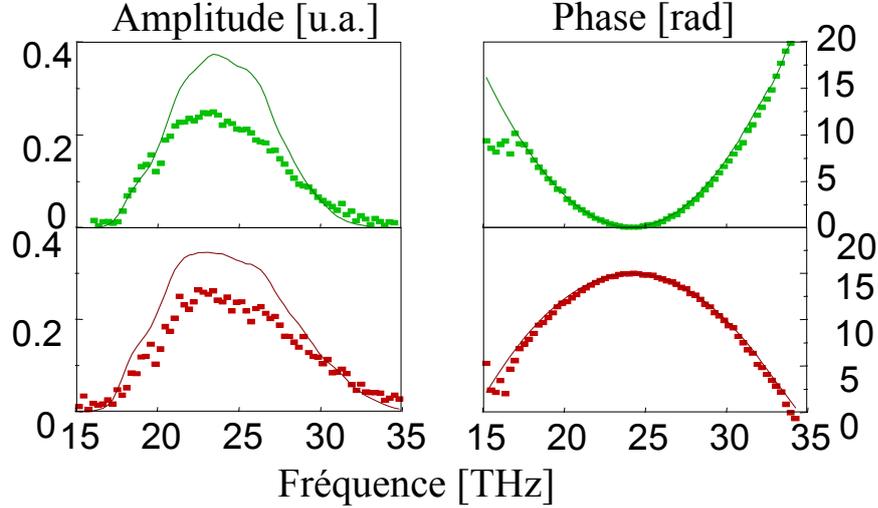


FIG. 3.13 – Amplitude (à gauche) et phase spectrale (à droite) des champs infrarouges mis en forme. Les carrés sont les points expérimentaux (signal expérimental $S(T)$, équation 3.8), le trait plein est calculé à partir de $I_{\text{visible}}(t)$. En haut - chirp positif: $\varphi_1'' = 2\varphi_2'' = 9220 \text{ fs}^2$ et $\tau = -1 \text{ ps}$. En bas - chirp négatif: $\varphi_1'' = 2\varphi_2'' = 9220 \text{ fs}^2$ et $\tau = +1 \text{ ps}$.

La valeur approximative résultant de l'équation 3.7 donne dans ce cas $\varphi_{\text{IR}}'' = \varphi_1'' = 2\varphi_2'' = 9220 \text{ fs}^2$ pour la valeur absolue du chirp de l'impulsion mise en forme ce qui est en accord (à moins de 10%) avec la valeur trouvée expérimentalement. Ces écarts à la valeur théorique prévue pour des dispersions purement quadratiques sont de nouveau imputables au terme δ qui rend compte des termes d'ordre 3 et plus dans la différence de phase spectrale entre E_1 et E_2 . A la différence du cas «monochromatique» précédent (support spectral petit), le chirp résiduel nécessaire pour engendrer une impulsion infrarouge aussi longue que le temps de superposition entre E_1 et E_2 dans le cas «chirpé» (support spectral grand) est petit devant le chirp des impulsions engendrées ($\sim 10\%$).

Pour une comparaison plus visuelle entre expérience et simulation, nous avons calculé les fonctions de Wigner associées à chacun des champs expérimentaux et théoriques.

La fonction de Wigner [129–131] $W(t,\omega)$ d'un champ électrique $E(t)$ est définie par

$$W(t,\omega) = \int E\left(t + \frac{t'}{2}\right) E^*\left(t - \frac{t'}{2}\right) e^{i\omega t'} dt'. \quad (3.11)$$

$W(t,\omega)$ est à valeur réelle et reliée au champ E par une bijection. La forme $W(t,\omega)$ peut donner de E une représentation plus intuitive que le tracé de l'amplitude et la phase spectrale

de E . La projection de $W(t,\omega)$ sur l'axe temporel donne l'intensité spectrale de E et sa projection sur l'axe spectral son intensité temporelle. Par ailleurs, le principe d'incertitude impose une taille minimale au support de $W(t,\omega)$.

Les fonctions de Wigner calculées à partir du signal expérimental $S(T)$ sont représentées dans la partie droite des figures 3.14 et 3.15, les calculs à partir de I_{visible} sont à gauche.

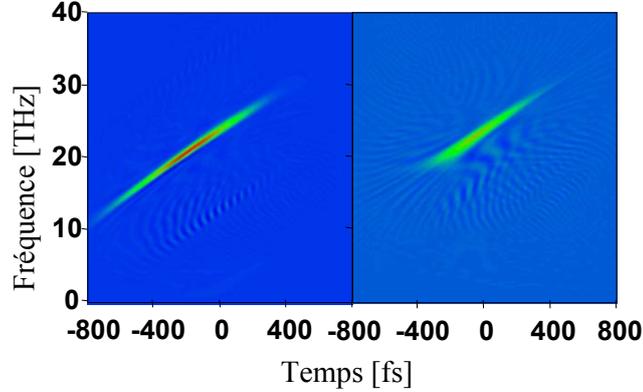


FIG. 3.14 – Fonctions de Wigner de la corrélation croisée expérimentale (à droite) et du terme oscillant à ω_{IR} de $I_{\text{visible}}(t)$ de l'intensité visible (à gauche). Pour $\varphi_1'' = 2\varphi_2'' = 9220 \text{ fs}^2$ et à $\tau = -1 \text{ ps}$ (chirp positif).

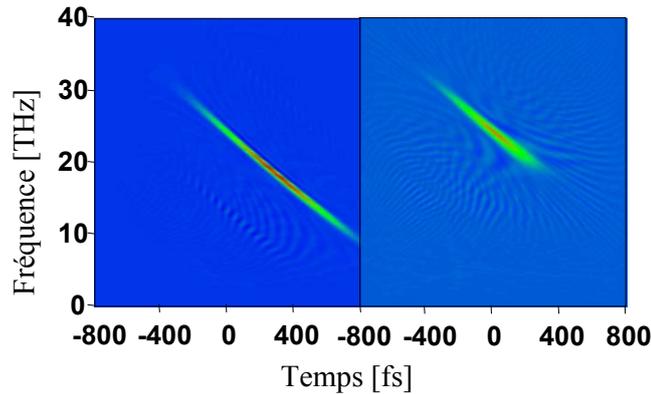


FIG. 3.15 – Fonctions de Wigner de la corrélation croisée expérimentale (à droite) et du terme oscillant à ω_{IR} de $I_{\text{visible}}(t)$ de l'intensité visible (à gauche). Pour $\varphi_1'' = 2\varphi_2'' = 9220 \text{ fs}^2$ et à $\tau = +1 \text{ ps}$ (chirp négatif).

La coupure et l'élargissement qui apparaissent dans la comparaison des deux fonctions de Wigner obtenues par la théorie et l'expérience proviennent de la coupure basse fréquence du détecteur MCT (cf. figure 2.7).

Les désaccords restants entre théorie et expérience, en particulier pour la forme et l'intensité des amplitudes de la figure 3.13, peuvent être expliqués par les hypothèses faites dans les remarques préliminaires de 3.1.3 (page 115), à savoir le terme en $[i\omega]$ et le $\chi^{(2)}$ instantané. L'hypothèse sur $\chi^{(2)}$ en particulier est discutable près de la bande d'absorption de GaAs ($16 \mu\text{m}$).

3.1.4 Conclusion

La comparaison entre données expérimentales et théorie montre que le champ infrarouge émis est bien directement lié à $I_{\text{visible}}(t)$, l'intensité visible dans le domaine temporel, suivant la relation simple de l'équation 2.2. Le champ mis en forme est donc parfaitement contrôlable sur une large bande spectrale (6-30 μm)⁶ entièrement déterminée par la largeur de bande de l'impulsion visible utilisée.

Nous avons démontré ce fait en utilisant une intensité visible mise en forme de façon rudimentaire qui permet d'engendrer des impulsions infrarouges très fines spectralement ou arbitrairement chirpées. Notre démonstration de principe permet néanmoins d'affirmer que les techniques existantes de mise en forme d'impulsion dans l'infrarouge proche (le visible) permettent la génération d'impulsions arbitrairement mises en forme dans l'infrarouge moyen. Dans le cadre de notre démonstration la finesse du spectre des impulsions mises en forme obtenues est limitée par des effets de dispersion d'ordre supérieur dans le matériau dispersif. Un meilleur contrôle de l'intensité excitatrice devrait cependant permettre d'atteindre une largeur spectrale pour les impulsions mises en forme limitée seulement par transformée de Fourier, c'est-à-dire limitée par la durée des impulsions visibles incidentes.

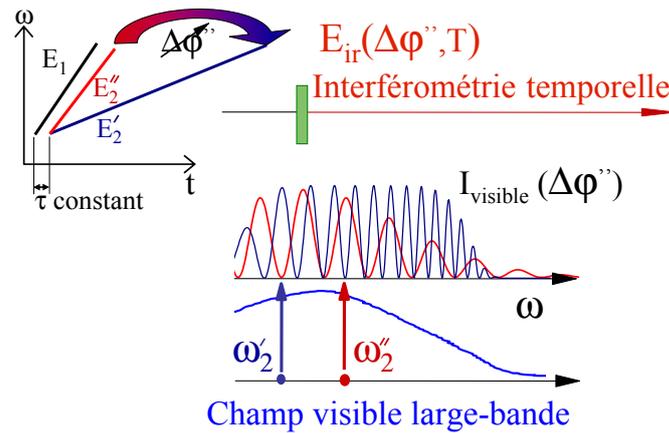


FIG. 3.16 – Proposition d'expérience de spectroscopie multidimensionnelle utilisant une intensité visible excitatrice modulée suivant un chirp $\Delta\phi''$ variable (par exemple en faisant varier le chirp de l'impulsion E_2 de la figure 3.7 de telle sorte que E_2 varie de E_2' à E_2''). Cette figure est à comparer avec la figure 1.12 page 21.

et si c'était du multidimensionnel aussi... Nous avons invoqué la possibilité d'un $\chi^{(2)}$ non instantané dans l'échantillon émetteur de GaAs pour expliquer les légers désaccords restants entre le champ infrarouge réellement émis et le champ attendu. Pour l'émetteur (GaAs) que nous avons choisi, nous ne sommes donc pas tout-à-fait dans le cas idéal illustré dans la partie haute de la figure 3.1 : la réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ du GaAs n'est en effet pas parfaitement connue. Cette réponse est néanmoins contenue dans le champ infrarouge émis.

6. contrairement à ce que dit [125] qui diminue à tort notre bande spectrale accessible.

Si toutes les conditions expérimentales étaient remplies (en particulier la stabilisation et le contrôle des délais), elle pourrait être mesurée par la technique dans le domaine temporel exposée section 1.1.4 et démontrée dans la section qui suit.

Il faut cependant noter que notre expérience de mise en forme elle-même est potentiellement une expérience de spectroscopie multidimensionnelle. Si tant est qu'on soit capable de stabiliser les deux interféromètres qui commandent les délais τ et T , elle devrait également permettre de mesurer la réponse non-linéaire du deuxième ordre pour la différence de fréquences de GaAs, $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. Comme le montre la figure 3.16 et sa comparaison avec la figure 1.12 page 21, il suffit en effet de faire l'acquisition de plusieurs champs E_{IR} pour une collection de $\Delta\varphi'' \neq 0$.

3.2 Spectroscopie visible-IR à deux dimensions spectrales

Nous voulons réaliser une expérience de spectroscopie visible-infrarouge (IR) à deux dimensions spectrales telle que décrite en 1.5 page 42, c'est-à-dire que nous voulons mesurer la carte bidimensionnelle $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de la réponse non-linéaire effective de matériaux non-centrosymétriques où un processus de différence de fréquences génère une émission dans l'infrarouge moyen $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$ après une excitation dans le visible : nous avons donc implémenté [47] la procédure expérimentale schématisée figure 3.17.

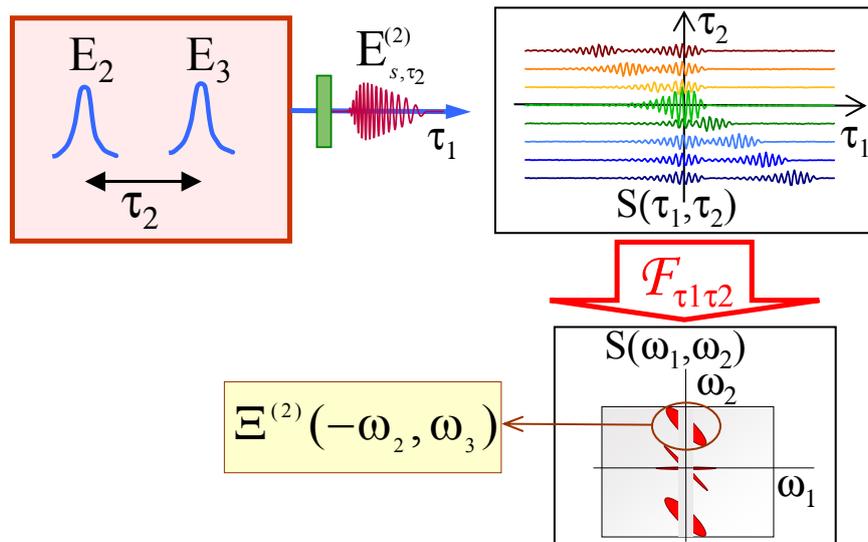


FIG. 3.17 – Procédure expérimentale pour une expérience de spectroscopie femtoseconde bidimensionnelle dans l'infrarouge. E_2 et E_3 : deux impulsions visibles, séparées d'un délai τ_2 . $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$: émission infrarouge dans un échantillon non-centrosymétrique, détectée par interférométrie temporelle à l'aide d'une impulsion de référence $E_{\text{ref}}(t - \tau_1)$. $S(\tau_1, \tau_2)$ est le signal expérimental. De sa double transformée de Fourier $\mathcal{F}_{\tau_1 \tau_2}[S(\tau_1, \tau_2)] = S(\omega_1, \omega_2)$, on peut extraire la carte $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ à deux dimensions spectrales.

Dans notre expérience de spectroscopie femtoseconde bidimensionnelle dans l'infrarouge, une séquence de deux impulsions E_2 et E_3 visibles, séparées d'un délai τ_2 variable est à l'origine de l'émission infrarouge $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$ dans un échantillon non-centrosymétrique. L'utilisation de cette séquence fournit la variable supplémentaire τ_2 nécessaire pour une expérience bidimensionnelle (voir 1.1.4). L'émission $E_{s,\tau_2}^{(2)}(t)$ est détectée en amplitude et en phase par interférométrie temporelle à l'aide d'une impulsion de référence dans l'infrarouge moyen $E_{\text{ref}}(t - \tau_1)$.

Une double transformée de Fourier $\mathcal{F}_{\tau_1 \tau_2}$ du signal expérimental bidimensionnel $S(\tau_1, \tau_2)$ permet comme nous l'expliquons plus en détail **section 3.2.1** d'extraire $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de

$S(\omega_1, \omega_2)$. La **section 3.2.2** décrit la mise en œuvre expérimentale de cette expérience bidimensionnelle qui utilise la stabilisation de τ_2 décrite en 2.2.

Le principe de cette expérience est démontré pour un cristal à l'accord de phase. Un cristal à l'accord de phase est un bon système pour isoler le terme croisé d'intérêt (cf. 2.5.3). Sa réponse non-linéaire effective peut en outre se calculer ainsi que nous le détaillons **section 3.2.3**. La démonstration expérimentale suit **section 3.2.4**.

Le système de stabilisation amélioré détaillé en 2.3 permet d'étendre la démonstration expérimentale du principe tout-à-fait général d'expérience bidimensionnelle visible-infrarouge exposé en **section 3.2.1** et **section 3.2.2** à des échantillons quelconques où le terme croisé d'intérêt n'est plus isolé naturellement par les symétries du systèmes étudiés. Cette mise en œuvre plus complète est détaillée section **section 3.3**.

3.2.1 Notations et théorie

Nous calculons ici la carte $S(\omega_1, \omega_2)$, double transformée de Fourier par rapport à τ_1 et τ_2 d'un signal $S(\tau_1, \tau_2)$ obtenu par la procédure de la figure 3.17. Il s'agit de démontrer que cette double transformée de Fourier donne accès à la réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de l'échantillon émetteur. $S(\tau_1, \tau_2)$ est la mesure de la corrélation croisée⁷ (délai τ_1) entre un champ infrarouge de référence $E_{\text{ref}} = E_1$ et un champ signal $E_{s, \tau_2}^{(2)}$. Ce champ signal est issu de l'excitation d'un échantillon non-centrosymétrique par un champ exciteur E_{exc} .

$$\mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega) = \mathcal{E}_2(\omega) \exp(i\omega\tau_2) + \mathcal{E}_3(\omega) \quad (3.12)$$

est une séquence de deux impulsions visibles E_2 et E_3 séparées d'un délai τ_2 variable.

Le champ infrarouge $E_{s, \tau_2}^{(2)}$ émis s'écrit (voir équation 1.45) :

$$E_{s, \tau_2}^{(2)}(t) = \iint \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_{\text{exc}}^*(\omega_2) \mathcal{E}_{\text{exc}}(\omega_3) \exp(i(\omega_2 - \omega_3)t) \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}. \quad (3.13)$$

En remplaçant \mathcal{E}_{exc} par son expression 3.12 en fonction de $\mathcal{E}_2(\omega)$ et $\mathcal{E}_3(\omega)$, on voit que le champ $E_{s, \tau_2}^{(2)}$ est composé de trois contributions.

- Le champ infrarouge $E_j^{(2)}(t)$ (pour $j=2$ ou 3) émis par chacune des deux impulsions j prise individuellement

$$\iint \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_j^*(\omega_2) \mathcal{E}_j(\omega_3) \exp(i(\omega_2 - \omega_3)(t - \delta_{j2}\tau_2)) \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}. \quad (3.14)$$

- Deux termes croisés

$$\begin{aligned} & \iint [\mathcal{E}_2^*(\omega_2) \exp(-i\omega_2\tau_2) \mathcal{E}_3(\omega_3) + \mathcal{E}_2(\omega_3) \exp(i\omega_3\tau_2) \mathcal{E}_3^*(\omega_2)] \\ & \times \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \exp(i(\omega_2 - \omega_3)t) \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

7. décrite en 2.1.2 page 58

Un changement de variable $\omega_3 \leftrightarrow \omega_2$ sur le deuxième terme de la somme dans 3.15 permet de réécrire cette équation

$$\iint \mathcal{E}_2^*(\omega_2) \exp(-i\omega_2\tau_2) \mathcal{E}_3(\omega_3) \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \exp(i(\omega_2 - \omega_3)t) \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi} + c.c. \quad (3.16)$$

qui correspond au terme croisé d'intérêt écrit équation 1.54 page 20.

Soit E_1 le champ de référence large-bande dans l'infrarouge utilisé pour la détection. Le délai temporel τ_1 entre le champ signal $E_{s,\tau_2}^{(2)}$ et E_1 est le conjugué par transformée de Fourier de la variable spectrale dans l'infrarouge moyen ω_1 ,

$$\omega_1 = \omega_3 - \omega_2. \quad (3.17)$$

D'après l'équation 2.6, la transformée de Fourier par rapport à τ_1 (et à τ_2 constant) du terme interférométrique $S(\tau_1, \tau_2)$ du signal mesuré fournit

$$E_1^*(\omega_1) \cdot E_{s,\tau_2}^{(2)}(\omega_1) \quad (3.18)$$

où $E_{s,\tau_2}^{(2)}(\omega_1)$ se calcule par transformée de Fourier de l'équation 3.13.

Le délai temporel τ_2 entre les deux impulsions visibles est la variable de Fourier conjuguée d'un axe spectral visible (ω_2 ou ω_3). Les équations 3.14, 3.16 et la propriété de symétrie $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) = \Xi^{(2)}(\omega_3, -\omega_2)$ conduisent à l'expression de la double transformée de Fourier $S(\omega_1, \omega_2)$ par rapport à τ_1 et τ_2 de $S(\tau_1, \tau_2)$. $S(\omega_1, \omega_2)$ est la transformée de Fourier par rapport à τ_2 de l'équation 3.18:

$$S(\omega_1, \omega_2) = E_1^*(\omega_1) \cdot \left[\underbrace{2\pi\delta(\omega_2 + \omega_1)E_2^{(2)}(\omega_1) + 2\pi\delta(\omega_2)E_3^{(2)}(\omega_1)}_{\mathcal{F}_{t\tau_2}(3.14)} + \underbrace{\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)[\mathcal{E}_2^*(\omega_2)\mathcal{E}_3(\omega_3) + \mathcal{E}_2(-\omega_2)\mathcal{E}_3^*(-\omega_3)]}_{\mathcal{F}_{t\tau_2}(3.16)} \right]. \quad (3.19)$$

Les champs $E_i^{(2)}$ sont donnés par l'équation 1.45 en prenant $\mathcal{E}_{\text{exc}} = \mathcal{E}_i$ et $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$.

Les termes de l'équation 3.19 pour $S(\omega_1, \omega_2)$ se répartissent sur une carte à deux dimensions spectrales comme indiqué figure 3.18⁸.

Le pic autour de $(\omega_1 = 0, \omega_2 = \omega_0)$ permet d'isoler le terme croisé d'intérêt de l'équation 3.19:

$$\mathcal{E}_1^*(\omega_1) \cdot \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_2^*(\omega_2) \mathcal{E}_3(\omega_3). \quad (3.20)$$

La carte complexe de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ peut donc être extraite de la double transformée de Fourier du signal expérimental à condition

- que l'on connaisse le champ de référence E_1 (cf. 2.1.2 page 60),
- que la différence de phases spectrales entre E_2 et E_3 ne fluctue pas (cf 2.2.2),
- que les spectres des impulsions visibles E_2 et E_3 soient connus.

8. Ces schémas sont confirmés par la simulation de la figure B.8.

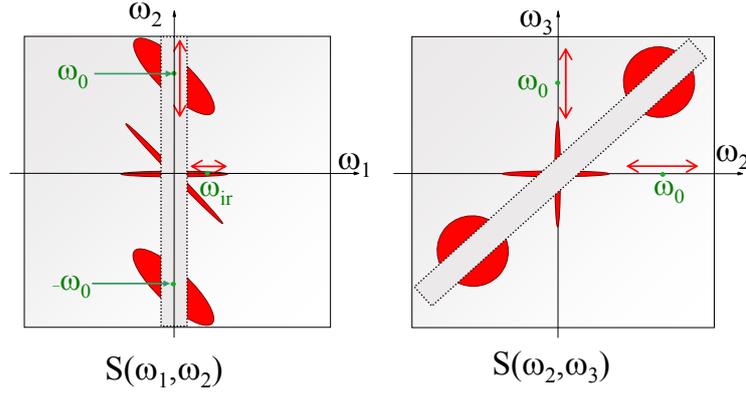


FIG. 3.18 – Allure de la double transformée de Fourier du signal expérimental $S(\tau_1, \tau_2)$. Les cartes spectrales peuvent être tracées en fonction de n'importe quel couple de fréquences parmi $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$; ω_0 est la fréquence centrale visible et ω_{IR} la fréquence centrale infrarouge. Le rectangle gris en pointillés représente la coupure du détecteur infrarouge. NB : Changement de signe de la variable ω_2 par rapport à la figure 1.6.

Module de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ Il faut noter que si on ne s'intéresse qu'au module de la réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$, le module de l'équation 3.20 suffit. Dans ce cas, les valeurs des phases spectrales du champ de référence E_1 et des champs excitateurs E_2 et E_3 n'ont pas d'importance⁹. De même la détermination du délai 0 entre le champ de référence E_1 et le champ signal $E_{s, \tau_2}^{(2)}$ n'est, dans ce cas, pas cruciale.

Carte complexe de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ Dans l'hypothèse des faibles rendements (pas de déplétion des champs excitateurs) et en faisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable, l'expression de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ est démontrée dans la section 1.1.2 page 11 .

$$\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) = e^{ik_1(\omega_1)L} \frac{\omega_1^2}{4c^2 k_1(\omega_1)} \chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) \left[\frac{e^{i\Delta k(-\omega_2, \omega_3)L} - 1}{\Delta k(-\omega_2, \omega_3)} \right], \quad (3.21)$$

avec $\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = k_3(\omega_3) - k_2(\omega_2) - k_1(\omega_1)$ où les k_i sont les modules des vecteurs d'onde des champs $E_i(\omega_i)$. L'expression de k_i dépend dans le cas général de la polarisation et de la fréquence ω_i de E_i . Les notations du calcul de la section 1.1.2 ont été modifiées :

- ω est maintenant ω_1 ;
- $E^{(2)}(\omega, L)$ champ non-linéaire émis est maintenant le champ $E_s^{(2)}(\omega_1)$;
- $k_{E_s^{(2)}}$ est noté k_1 .

3.2.2 Montage expérimental

En pratique et comme le montre la figure 3.19, l'échantillon étudié est excité par une séquence de deux impulsions visibles E_2 et E_3 , de 0.2 nJ chacune, issues de l'oscillateur

9. à condition que la différence de phases entre les deux impulsions excitatrices E_2 et E_3 ne fluctue pas

Ti:Sa décrit en 2.1.1.

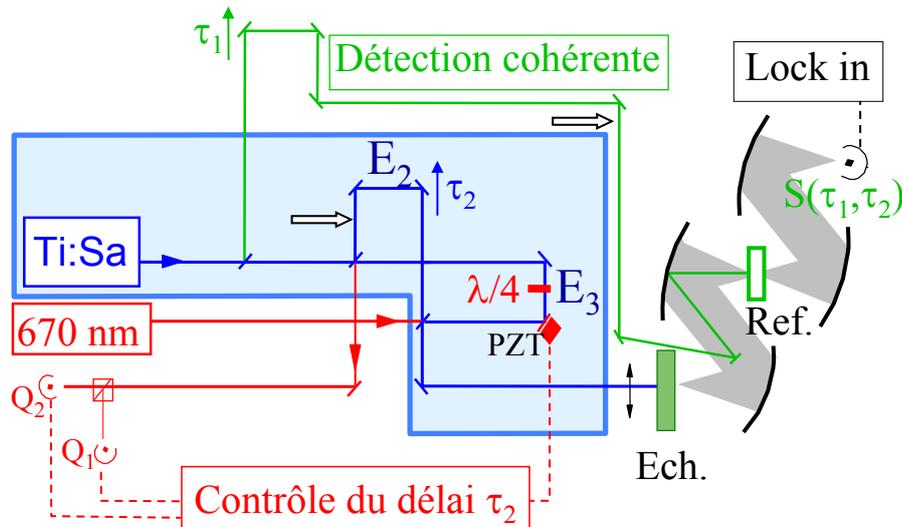


FIG. 3.19 – Montage expérimental pour la spectroscopie femtoseconde bidimensionnelle dans l'infrarouge d'un échantillon (Ech.). Les faisceaux visibles sont focalisés dans l'échantillon en utilisant un miroir sphérique ($f = 50$ mm). Ref. : échantillon pour la génération de E_{ref} , ici du GaAs. PZT : cale piézoélectrique. $\lambda/4$: lame quart d'onde sans effet de polarisation sur le faisceau visible. «Lock in» : détection synchrone. «670 nm» : diode laser 3 mW à 670 nm.

Le signal expérimental $S(\tau_1, \tau_2)$ est obtenu en faisant l'acquisition à τ_2 constant d'un interférogramme infrarouge où τ_1 varie par pas de $\Delta\tau_1 = k_{\tau_1} \times 0.67$ fs ($k_{\tau_1} \in \mathbf{N}$). On fait varier τ_2 entre chaque interférogramme infrarouge suivant la procédure du 2.2.3 : τ_2 varie par pas de k_{τ_2} franges temporelles de la diode d'asservissement à 670 nm soit $\Delta\tau_2 = k_{\tau_2} \times \lambda_{diode}/c \sim k_{\tau_2} \times 2.23$ fs.

L'annexe B, page 169, détaille le choix et la modélisation des pas $\Delta\tau_i$ d'échantillonnage.

Pour toute la section 3.2, le délai τ_2 entre les deux impulsions visibles E_2 et E_3 est contrôlé à chaque instant en utilisant une diode laser de référence et la technique décrite en 2.2. Pour valider la technique et le montage expérimental, nous avons mesuré la réponse non-linéaire d'un cristal biréfringent (AgGaS_2) à l'accord de phase pour la génération d'infrarouge moyen par différence de fréquences. Pour cette application particulière interviennent des modifications de ce montage pour les polarisations des faisceaux visibles. Ces modifications sont traitées au début de la section 3.2.4, au moment où elles s'avèrent nécessaires.

3.2.3 Réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ pour AgGaS_2

Cette section discute de la réponse $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ pour le cristal d' AgGaS_2 que nous avons choisi comme système test.

– La première partie, **Condition d'accord de phase**, introduit quelques notions sur

l'accord de phase, utiles par la suite.

- La deuxième partie, **Séquence de deux impulsions excitatrices : émission dans AgGaS₂**, page 134, est plus particulièrement centrée sur notre cas expérimental : l'émission d'infrarouge dans AgGaS₂ après une séquence de deux impulsions.

Condition d'accord de phase

Les équations 1.45 et 3.21 montrent que le processus non-linéaire de différence de fréquences est le plus efficace au maximum de la fonction sinus cardinal, $\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = 0$. On retrouve ainsi la condition d'accord de phase.

Matériau épais sans accord de phase Soit ω_0 la fréquence centrale des impulsions visibles. Dans un matériau isotrope, au premier ordre en ω_1 ($\sim \omega_0 - \omega_2$ ou 3), $\Delta k(-\omega_2, \omega_3)$ de l'équation 1.43 s'écrit

$$\left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} \omega_1 - k_{E(2)}(\omega_1) = \frac{\omega_1}{c} n_g(\omega_0) - \frac{\omega_1}{c} n(\omega_1). \quad (3.22)$$

Dans cette équation, on a introduit les indices $n_g(\omega_0)$, indice de groupe visible et $n(\omega_1)$, indice de phase de l'infrarouge à ω_1 . La condition d'accord de phase s'écrit donc

$$n_g(\omega_0) = n(\omega_1). \quad (3.23)$$

Or, pour les matériaux usuels transparents dans le visible, on a

$$n(\text{infrarouge}) < n(\text{visible}) < n_g(\text{visible}) \quad (3.24)$$

donc l'accord de phase ne peut pas y être réalisé.

Nous avons déjà vu en 2.1.2 que dans le cas d'un matériau épais sans accord de phase, l'émission infrarouge est constituée de deux impulsions. En utilisant l'équation 3.22, nous pouvons calculer la longueur de cohérence L_c au bout de laquelle ces deux impulsions se trouvent séparées d'une distance supérieure à la durée T de l'impulsions excitatrice.

$$L_c = \frac{c \cdot T_{\text{excitation}}}{n_g(\text{visible}) - n(\text{infrarouge})} \quad (3.25)$$

La longueur de cohérence L_c d'un matériau isotrope non-centrosymétrique détermine l'efficacité de conversion d'une impulsion visible en impulsion infrarouge. La relation 3.24 montre là encore que dans un matériau usuel cette efficacité est limitée (l'accord de phase n'est pas accompli ou, de façon équivalente, la longueur de cohérence reste finie).

Matériau épais avec accord de phase L'utilisation de cristaux anisotropes, dont l'indice de réfraction dépend de la polarisation et de la direction de propagation des faisceaux, permet de contourner cette difficulté. Ces cristaux doivent être transparents dans le visible.

Il faut utiliser un champ exciteur E_{exc} polarisé de telle sorte qu'il ait des composantes $E_2 = E_o$ et $E_3 = E_e$, polarisées respectivement suivant les axes ordinaire ($\vec{\epsilon}_o$) et extraordinaire ($\vec{\epsilon}_e$) du cristal biréfringent :

$$\vec{\mathcal{E}}_{\text{exc}}(\omega) = \underbrace{\mathcal{A}_o(\omega,0) \exp(ik_o(\omega)z)}_{\mathcal{E}_o(\omega)} \vec{\epsilon}_o + \mathcal{A}_e(\omega,0) \exp(ik_e(\omega)z) \vec{\epsilon}_e. \quad (3.26)$$

Le champ infrarouge émis après une telle excitation a une composante qui correspond à la différence de fréquences entre E_e et E_o et qui s'écrit, ainsi qu'on peut le déduire par exemple de l'équation 3.16

$$\vec{E}_s^{(2)}(\omega_1) \cdot \vec{\epsilon}_i = \frac{1}{2\pi} \iint \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}_o(\omega_2, 0) \mathcal{E}_e(\omega_3, 0) \delta(\omega_3 - \omega_2 - \omega_1) d\omega_2 d\omega_3 + c.c. \quad (3.27)$$

Nous avons réintroduit dans l'équation 3.27 la nature tensorielle de $\chi^{(2)}$ donc de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ en écrivant :

$$\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) = e^{ik_1(\omega_1)L} \chi_{\text{ioe}}^{(2)}(-\omega_1; -\omega_2, \omega_3) \frac{\omega^2}{4c^2 k_1(\omega_1)} \left[\frac{e^{i\Delta k(-\omega_2, \omega_3) \cdot L} - 1}{\Delta k(-\omega_2, \omega_3)} \right]. \quad (3.28)$$

$$\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = k_e(\underbrace{\omega_2 + \omega_1}_{\omega_3}) - k_o(\omega_2) - k_i(\omega_1) \quad (3.29)$$

où k_j est calculé en utilisant l'indice de phase n_j du cristal.

Dans ce cas, le développement limité de l'équation 3.22 n'a plus de sens. $k_2 = k_o$ et $k_3 = k_e$ n'ont en effet pas la même expression puisque les deux impulsions visibles ne voient pas le même indice de phase. Il existe alors des triplets $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ pour lesquels la condition d'accord de phase peut être satisfaite et pour lesquels on observera une émission très efficace polarisée suivant $\vec{\epsilon}_i$ ¹⁰.

Comme le montre la figure 3.20, l'accord de phase rompt la symétrie entre les variables ω_2 et ω_3 . En effet, dans l'exemple d'un matériau uniaxe négatif, il ne peut être réalisé que si $\omega_3 > \omega_2$. Dans le cas contraire, les composantes spectrales $E_2 = E_o$ et $E_3 = E_e$ ne se rattrapent jamais dans le cristal (ne se trouvent jamais simultanément au même endroit) et donc ne peuvent engendrer une fréquence-différence ω_1 . Seules les portions de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ signalées par des ellipses sur la figure 1.6 contribuent donc alors de façon non négligeable à l'émission.

La différence d'indices de groupe entre E_2 et E_3 (encore appelée *walk-off temporel*) donne une nouvelle limite à l'efficacité de conversion visible infrarouge : le processus de différence de fréquences se produit sur toute l'épaisseur d'échantillon où E_2 et E_3 restent synchrones. Si cette longueur effective d'interaction est plus longue que dans le cas d'un processus sans accord de phase, l'impulsion infrarouge engendrée sera plus longue (plus étroite spectrale-ment). En revanche, pour un cristal avec accord de phase suffisamment mince, l'accord de phase permet d'obtenir une conversion à la fois efficace et raisonnablement large-bande (voir 2.1.2).

10. Pour la différence de fréquences, i=o est du type I et i=e est du type II.

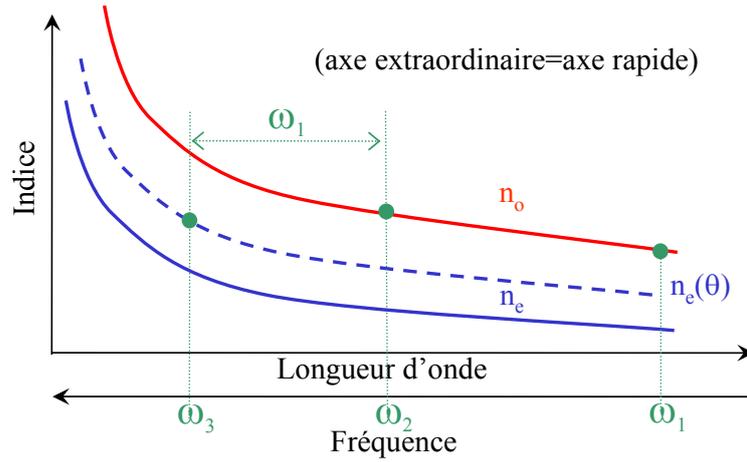


FIG. 3.20 – Indices de phase ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e , $n_e(\theta)$) dans un matériau uniaxe négatif à dispersion normale tel que AgGaS_2 ou GaSe . θ est l'angle entre la direction de propagation du faisceau et l'axe optique du milieu uniaxe. Pour un accord de phase de type I et comme l'indique l'équation 3.30 l'indice $n_e(\theta, \omega_3)$ est le barycentre entre $n_o(\omega_2)$ et $n_o(\omega_1)$, affectés respectivement des poids $\frac{\omega_2}{\omega_3}$ et $\frac{\omega_1}{\omega_3}$.

Séquence de deux impulsions excitatrices : émission dans AgGaS_2

Un champ excitateur tel que celui de l'équation 3.26 peut être réalisé de deux façons.

1. La configuration dégénérée consiste à utiliser une impulsion excitatrice polarisée à 45° des axes du cristal. C'est la configuration que nous avons utilisée pour générer l'impulsion de référence dans GaSe section 2.1.2. Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif, il sera alors plus favorable de chirper le champ excitateur négativement.
2. La configuration non-dégénérée utilise pour $E_2 = E_o$ et $E_3 = E_e$ deux impulsions distinctes polarisées suivant deux directions orthogonales.

Pour notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle dans AgGaS_2 , nous nous sommes placés en configuration non dégénérée .

Polarisations Les deux impulsions visibles excitatrices, séparées d'un délai τ_2 variable, sont polarisées comme le montre la figure 3.21 : l'une suivant l'axe ordinaire \vec{e}_o et l'autre suivant l'axe extraordinaire \vec{e}_e du cristal.

La figure 3.21 correspond aux conditions expérimentales pour l'obtention des résultats de la figure 3.23. Le délai variable τ_2 est placé sur le champ E_2 , polarisé selon l'axe ordinaire du cristal. Le champ en sortie de l'oscillateur est polarisé horizontalement et suivant l'axe extraordinaire du cristal pour l'orientation du cristal choisie. Pour un accord de phase de type I, l'émission $E_{s, \tau_2}^{(2)}$ est polarisée suivant l'axe ordinaire (vertical) et la voie de référence E_1 doit donc être polarisée de même. Comme nous l'avons expliqué en 2.1.2 (page 57), la polarisation du champ infrarouge émis par GaAs dépend très directement de la polarisation du champ visible excitateur : des lames demi-onde placées aux emplacements indiqués par une flèche blanche sur la figure 3.19 permettent de polariser les faisceaux correctement.

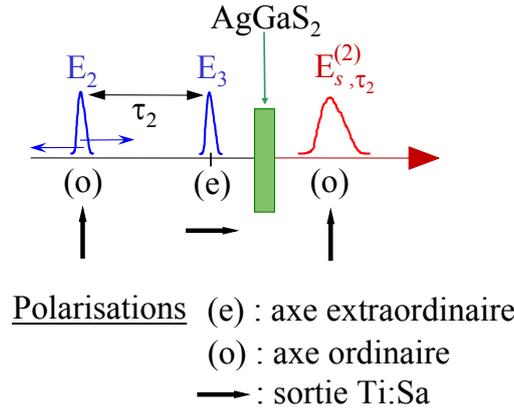


FIG. 3.21 – Configuration des polarisations pour la mesure du $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ d'un échantillon d'AgGaS₂.

Caractéristiques du cristal étudié AgGaS₂ est un cristal biréfringent, uniaxe négatif. La génération d'infrarouge est possible dans ce cristal en type I (polarisations ooe pour $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$) ou en type II (eoe). Nous avons utilisé ce cristal en configuration de type I. L'angle d'accord de phase $\theta = \theta_I$ entre l'axe optique du cristal et le vecteur d'onde des impulsions excitatrices est alors déterminé par la relation d'accord de phase 3.29, $\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = 0$, soit :

$$n_e(\theta_I, \omega_3)\omega_3 - n_o(\omega_2)\omega_2 - n_o(\omega_1)\omega_1 = 0 \quad (3.30)$$

avec un indice extraordinaire qui dépend de l'angle θ suivant

$$n_e(\theta_I) = n_o \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \theta_I}{1 + \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^2 \tan^2 \theta_I}}. \quad (3.31)$$

Les valeurs des indices et le spectre de l'oscillateur Ti:Sa permettent de déterminer $\theta_I = 45^\circ$. Notre cristal d'AgGaS₂ est donc taillé de façon à ce qu'un faisceau à incidence normale se propage à 45° de l'axe optique du cristal. La taille du cristal est entièrement déterminée par la donnée de θ et d'un angle φ . L'angle φ fixe la position du plan principal (direction du faisceau, axe optique) par rapport aux autres axes diélectriques du cristal [10, 14]. φ n'a pas d'influence sur l'angle d'accord de phase dans les cristaux uniaxes. Il est choisi pour optimiser l'efficacité du processus de conversion : $d_{\text{eff}} = d_{36} \sin \theta \sin 2\varphi$ pour AgGaS₂. Le cristal est donc taillé à $\varphi = 45^\circ$.

AgGaS₂ est transparent de 0.5 à 13 μm donc ce cristal n'a pas de résonance dans le domaine spectral étudié. La réponse non-linéaire de l'équation 3.21 est alors dominée par le terme d'accord de phase, entre crochets dans l'équation 3.21.

Finalement, la réponse non-linéaire effective pour la différence de fréquences dans AgGaS₂ utilisé à l'accord de phase et en type I s'écrit

$$\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \propto e^{ik_o(\omega_1)L} \frac{\omega_1^2}{4c^2 k_o(\omega_1)} \left[\frac{e^{i\Delta k(-\omega_2, \omega_3)L} - 1}{\Delta k(-\omega_2, \omega_3)} \right] \quad (3.32)$$

où $\Delta k(-\omega_2, \omega_3) = k_e(\omega_3) - k_o(\omega_2) - k_o(\omega_1)$. Cette fonction de réponse est un cas particulier de l'équation 3.21.

Le dernier paragraphe de cette section montre que seule la réponse de l'équation 3.32, liée par l'équation 3.28 à $\chi_{ooo}^{(2)}(-\omega_1; -\omega_2, \omega_3)$, est à l'origine de l'émission infrarouge détectée dans notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle dans AgGaS₂. Cette propriété est, comme nous l'avons vu en 2.5, particulièrement intéressante pour s'assurer que le terme d'intérêt de l'équation 3.16 n'est brouillé par aucun autre.

Émission par le terme croisé Dans notre cristal d'AgGaS₂, l'accord de phase de type II est réalisé pour un angle θ_{II} distinct de θ_I de 3 degrés environ. Dans le cas d'une émission de type II, le champ infrarouge, lié à $\chi_{eoe}^{(2)}(-\omega_1; -\omega_2, \omega_3)$, serait polarisé suivant l'axe extraordinaire (perpendiculairement au cas de type I). Ce champ ne serait donc pas détecté dans notre expérience car il n'interfère pas avec le champ infrarouge de référence, polarisé suivant l'axe ordinaire.

Par ailleurs, AgGaS₂ est un cristal du groupe $\bar{4}2m$ pour lequel seuls $d_{14} = d_{25}$ et d_{36} sont non nuls [10], ce qui veut dire que tous les éléments de matrice du tenseur $\chi^{(2)}$ de la forme $\chi_{ijj}^{(2)}$ (i pour la polarisation de l'émission à ω_1) sont nuls. Chaque impulsion E_j , polarisée suivant un des axes du cristal, ne génère donc pas d'infrarouge comme on le vérifie aisément expérimentalement.

Finalement, l'utilisation de la configuration non-dégénérée de polarisation de la figure 3.21 permet d'assurer que chacune des impulsions E_2 et E_3 ne peut engendrer de champ tel que celui de l'équation 3.14. La seule émission infrarouge provient donc du terme croisé 3.16 et s'écrit comme la composante de l'équation 3.27 pour $i=0$. La condition d'accord de phase impose même que seule la partie

$$\int_{|\omega_3| > |\omega_2|} \Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}^*_2(\omega_2) \exp(-i\omega_2 \tau_2) \mathcal{E}_3(\omega_3) \exp(i(\omega_2 - \omega_3)t) \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{d\omega_3}{2\pi} + c.c. \quad (3.33)$$

de l'équation 3.16 apporte une contribution non négligeable à l'émission.

3.2.4 Résultats dans AgGaS₂

Nous avons donc essayé notre montage et notre procédure expérimentale sur un cristal d'AgGaS₂ d'épaisseur $L = 500 \mu\text{m}$. Sa réponse non-linéaire $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ est donnée par l'équation 3.32. L'émission infrarouge de ce cristal présente comme nous venons de le voir l'avantage supplémentaire de ne provenir que du terme croisé qui nous intéresse. La double transformée de Fourier du signal expérimental fournit donc directement, d'après l'équation 3.20,

$$\mathcal{E}^*_1(\omega_1) \cdot [\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}^*_2(\omega_2) \mathcal{E}_3(\omega_3) + c.c.(-\omega_2, -\omega_3)]. \quad (3.34)$$

En utilisant l'équation 3.33, les portions de ces termes qui contribuent à l'émission infrarouge sont représentées schématiquement figure 3.22.

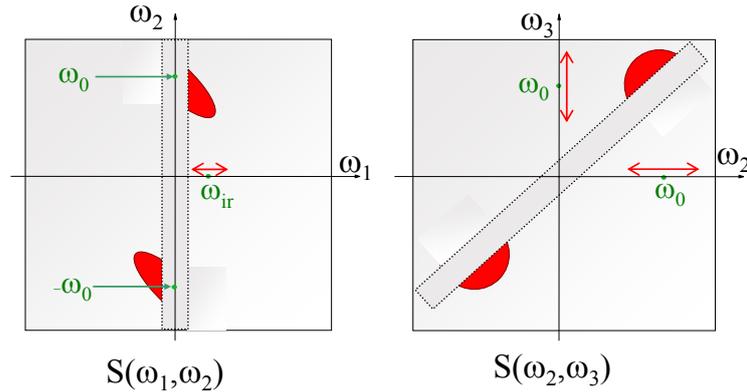


FIG. 3.22 – Termes de $S(\omega_1, \omega_2)$ (ou $S(\omega_2, \omega_3)$) participant à l'émission dans le cas d'un cristal uniaxe négatif à l'accord de phase. Cette figure est à comparer à la figure 3.18.

Symétrie et polarisation

L'accord de phase ne peut être réalisé que dans le cas $\omega_3 > \omega_2$. Comme le montre la comparaison des cartes $S(\omega_2, \omega_3)$ des figures 3.18 et 3.22, l'utilisation de polarisations différentes pour chacun des faisceaux brise la symétrie entre ω_2 et ω_3 . La carte obtenue par double transformée de Fourier sera une fonction de ω_1 et ω_2 si le faisceau E_2 (sur lequel est placé le délai τ_2) est polarisé suivant l'axe ordinaire car dans ce cas τ_2 est conjugué à la variable spectrale ω_2 . Si au contraire E_2 est polarisé suivant l'axe extraordinaire, τ_2 est le conjugué de ω_3 et la carte obtenue est une fonction de ω_1 et ω_3 . Expérimentalement, il est possible de passer d'une configuration à l'autre en faisant tourner les polarisations des faisceaux visibles avec des lames demi-onde et en tournant le cristal d'AgGaS₂ autour d'un axe normal à sa surface.

Polarisation et contrôle du délai τ_2 Les manipulations décrites ci-dessus pour les polarisations entraînent quelques aménagements dans les positions des lames retard pour engendrer les signaux Q_1 et Q_2 décrits en 2.2. Quelques calculs convainquent qu'il existe toujours une solution pour générer ces deux signaux déphasés de $\frac{\pi}{2}$, ce que la pratique confirme . . .

Résultats expérimentaux

τ_1 varie de -426.9 fs à $426.9 - \Delta\tau_1$ fs par pas de $\Delta\tau_1 = 6.67$ fs ($k_{\tau_1} = 10$). τ_2 varie entre chaque interférogramme infrarouge suivant la procédure du 2.2.3 : τ_2 varie entre -285.4 fs et $285.4 - \Delta\tau_2$ fs par pas de $k_{\tau_2} = 4$ franges temporelles de la diode d'asservissement à 670 nm soit $\Delta\tau_2 = 4 * \lambda_{\text{diode}}/c \sim 8.9$ fs. Dans notre expérience, le cristal d'AgGaS₂ était légèrement incliné ce qui correspond à $\theta = 47^\circ$

On représente sur la figure 3.23(a) les fréquences positives du module de la double transformée de Fourier du signal expérimental $|S(\omega_1, \omega_2)|$ en fonction de $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$ et ω_2 . Ce module est celui du premier terme de l'équation 3.34 (en laissant de côté *c.c.* complexe

conjugué). Ainsi que nous l'expliquons dans l'annexe B, les données suivant l'axe ω_2 ont été ramenées dans la bonne fenêtre spectrale pour compenser le «sous-échantillonnage» de l'axe temporel visible τ_2 .

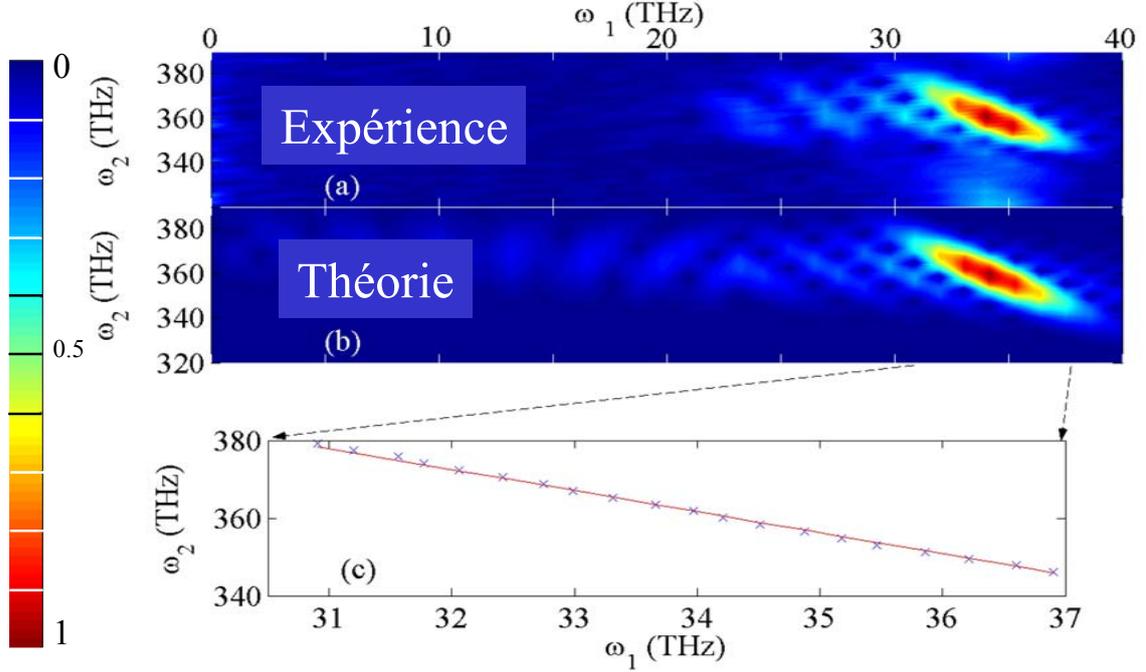


FIG. 3.23 – (a) - Carte spectrale de $|S(\omega_1, \omega_2)|$ obtenue après une double transformée de Fourier des données expérimentales (τ_1 prend 128 valeurs de -426.9 fs à $426.9 - \Delta\tau_1$ fs par pas de $\Delta\tau_1 = 6.67$ fs, τ_2 prend 64 valeurs de -285.4 fs à $285.4 - \Delta\tau_2$ fs par pas de $\Delta\tau_2 \sim 8.9$ fs) - (b) - Calcul de $|\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)\mathcal{E}_1^*(\omega_1)\mathcal{E}_2^*(\omega_2)\mathcal{E}_3(\omega_3)|$ en prenant pour les champs E_2 et E_3 des impulsions de spectre gaussien large de 35 THz et de fréquence centrale 375 THz - (c) - Comparaison entre la pente de l'accord de phase calculée à partir des indices de réfraction de AgGaS_2 (trait plein) et les points expérimentaux, maxima de la carte (a) (croix).

La carte expérimentale obtenue est en accord avec la fonction de réponse prédite en 3.2.3. Cette carte est dominée par le terme d'accord de phase de l'équation 3.32 et on y remarque plusieurs oscillations du terme en sinus cardinal.

Simulation sans paramètre ajustable La carte $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ obtenue peut être calculée en utilisant l'équation 3.32 (voir figure 3.23(b)). L'accord entre la théorie et l'expérience est démontré par la figure 3.23(c) où les croix représentent les maxima expérimentaux. Ces maxima sont calculés en déterminant le sommet de la parabole qui passe par les 5 points de plus haute amplitude des coupes à ω_2 constants de la carte (a). La résolution spectrale obtenue par cette interpolation est bien meilleure que la résolution suivant ω_1 , $\Delta\omega_1 \sim 3.9$ THz. La droite a été trouvée en appliquant à la courbe simulée (b) la même procédure d'interpolation qu'à la courbe expérimentale (a). Sa pente est de -5.42 qui est, à mieux que 3 %

près, la valeur d'un ajustement linéaire des maxima expérimentaux (pente - 5.58).

Il existe également une expression analytique de la pente de cette droite que nous démontrons au paragraphe suivant :

$$\frac{\partial \Omega_2(\omega_1)}{\partial \omega_1} = - \frac{n_g^e(\omega_1 + \Omega_2(\omega_1)) - n_g^o(\omega_1)}{n_g^e(\omega_1 + \Omega_2(\omega_1)) - n_g^o(\Omega_2(\omega_1))}. \quad (3.35)$$

Dans l'équation précédente, nous avons noté $\Omega_2(\omega_1)$ la valeur de ω_2 imposée par la condition d'accord de phase. n_g^e (resp. n_g^o) est l'indice de groupe visible suivant l'axe extraordinaire (resp. ordinaire) et $n_g^o(\text{IR})$ est l'indice de groupe infrarouge suivant l'axe ordinaire. Ces indices ont été calculés en utilisant les formules de Sellmeier [14, 132, 133] qui donnent des valeurs d'indices pour AgGaS_2 à 10^{-2} près. Les valeurs théoriques des pentes pour les indices varient entre -5 et -5.6 selon les sources bibliographiques utilisées pour les indices de réfraction. La pente que nous obtenons expérimentalement est bien compatible avec ces valeurs et indique même que notre méthode peut constituer une mesure d'indices d'une bonne précision pour notre échantillon. L'accord entre nos données expérimentales et la simulation ont guidé notre choix vers [133] pour les valeurs des indices utilisées pour calculer 3.32.

Nous avons par ailleurs vérifié que la pente obtenue pour les cartes bidimensionnelles théorique et expérimentale de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ en fonction de ω_3 et ω_1 (cf. section 3.2.4) valait bien

$$\frac{\partial \Omega_3(\omega_1)}{\partial \omega_1} = \frac{\partial \Omega_2(\omega_1)}{\partial \omega_1} + 1 \quad (3.36)$$

où la définition de $\Omega_3(\omega_1)$ se déduit sans difficulté de celle de $\Omega_2(\omega_1)$. On a en effet, par définition, $\Omega_3(\omega_1) = \Omega_2(\omega_1) + \omega_1$.

Calcul de $\frac{\partial \Omega_2(\omega_1)}{\partial \omega_1}$: démonstration de l'équation 3.35 Nous cherchons ici une expression analytique pour la pente de la droite d'équation $\Omega_2(\omega_1)$ qui apparaît clairement figure 3.23(c). Cela revient à déterminer une tangente de la courbe $\Delta k(-\omega_1, -\omega_2) = 0$ en un de ses points, c'est-à-dire en un point

$$(\omega_1^0, \omega_2^0 = \Omega_2(\omega_1^0)) \quad (3.37)$$

où il y a accord de phase. Le résultat ne dépend pas au premier ordre du choix de ω_1^0 puisque comme le confirme la figure 3.23(c), la courbe d'équation $\Delta k(-\omega_1, -\omega_2) = 0$ ressemble beaucoup à une droite. En d'autres termes, cela signifie que l'on travaille dans un milieu peu dispersif : les vitesses de groupe dans le visible comme dans l'infrarouge dépendent peu de la fréquence. Un développement limité de l'équation 3.29 autour de $(\omega_1^0, \omega_2^0 = \Omega_2(\omega_1^0))$ donne

$$\Delta k(-\omega_1, -\omega_2) = (\omega_2 - \omega_2^0) \underbrace{\left(\frac{\partial k_e}{\partial \omega_3} \Big|_{\omega_3^0} - \frac{\partial k_o}{\partial \omega_2} \Big|_{\omega_2^0} \right)}_A + (\omega_1 - \omega_1^0) \underbrace{\left(\frac{\partial k_e}{\partial \omega_3} \Big|_{\omega_3^0} - \frac{\partial k_o}{\partial \omega_1} \Big|_{\omega_1^0} \right)}_B = 0. \quad (3.38)$$

De 3.38, on tire :

$$\frac{\partial \Omega_2(\omega_1)}{\partial \omega_1} = - \frac{B}{A} = - \frac{n_g^e(\omega_3^0) - n_g^o(\omega_1^0)}{n_g^e(\omega_3^0) - n_g^o(\omega_2^0)}, \quad (3.39)$$

qui est bien l'équation 3.35.

Application numérique D'après des valeurs numériques fournies par [133] :

| | | | |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | $\lambda_1 = 7.80 \mu\text{m}$ | $\lambda_2 = 891.4 \text{ nm}$ | $\lambda_3 = 800 \text{ nm}$ |
| <i>polarisé suivant</i> | o | o | e |
| Indice de phase | $n_o = 2.377$ | $n_o = 2.474$ | $n_{e,46.9^\circ} = 2.464$ |
| Indice de groupe | $n_g^o = 2.444$ | $n_g^o = 2.616$ | $n_g^{e,46.9^\circ} = 2.655$ |

Le triplet ($\lambda_1^0 = 7.80 \mu\text{m}$, $\lambda_2^0 = 0.8914 \mu\text{m}$, $\lambda_3^0 = 0.800 \mu\text{m}$) est bien à l'accord de phase puisque $\frac{n_{e,\theta}(\lambda_3)}{\lambda_3} - \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} = \frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1}$. L'équation 3.39 donne alors

$$-\frac{2.655 - 2.444}{2.655 - 2.616} \sim -5.41 \quad (3.40)$$

Dispersion des vecteurs d'onde Nous utilisons des faisceaux lasers gaussiens (mode TEM00). La mesure¹¹ du col (*waist*) du faisceau visible donne $w_0 \sim 20 \mu\text{m}$. La longueur de Rayleigh $2z_R = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$ correspondante est de l'ordre de quelques millimètres, ce qui garantit pour notre échantillon de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur que l'approximation des ondes planes de l'équation 1.37 (page 12) est justifiée pour les champs excitateurs.

Le champ infrarouge est proportionnel au carré du champ visible. Le col du faisceau infrarouge est donc $w_{0\text{IR}} = \frac{w_0}{\sqrt{2}} \sim 15 \mu\text{m}$. La longueur de Rayleigh dans l'infrarouge autour de $\lambda_{\text{IR}} = 10 \mu\text{m}$ est en revanche de l'ordre de $290 \mu\text{m}$ ($2z_R = \frac{2\pi w_{0\text{IR}}^2 \times n_o(10\mu\text{m})}{\lambda_{\text{IR}}}$) ce qui est de l'ordre de l'épaisseur de notre échantillon.

Nous avons donc effectué une nouvelle simulation de nos résultats expérimentaux. Cette simulation inclut une distribution des angles des vecteurs d'onde du champ émis dans l'infrarouge au point de focalisation P du faisceau visible. Pour un faisceau gaussien se propageant suivant l'axe z , au point de focalisation P ($z = z_f$)

$$\begin{aligned} E(k_x, k_y) &= \mathcal{F}_r[E(x, y) \propto e^{-\frac{r^2}{w_0^2}}] \\ &\propto \exp\left[-\frac{w_0^2}{4} \underbrace{(k_x^2 + k_y^2)}_{\sim k^2 \theta^2}\right] \\ &\propto \exp\left[-\frac{\theta^2}{\Delta\theta^2}\right]. \end{aligned} \quad (3.44)$$

La taille caractéristique $\Delta\theta = \frac{\lambda_{\text{IR}}}{2\pi w_{0\text{IR}}}$ de cette distribution d'angles des vecteurs d'onde par rapport à la direction z de propagation vaut dans notre cas $\Delta\theta \sim 0.19 \text{ rad}$. Nous avons donc tenu compte dans cette nouvelle simulation d'une distribution d'angles de largeur $\Delta\theta$ pour $k_o(\omega_1(\theta))$ dans le calcul de l'équation 3.32. Cette simulation ne fait apparaître aucune différence notable avec les simulations en ondes planes de la figure 3.23(b).

11. Pour un faisceau gaussien de taille w , l'intensité $I(r)$ du faisceau à une distance r de l'axe de propagation z s'écrit

$$I(r) \propto e^{-\frac{2r^2}{w^2}}. \quad (3.41)$$

d'où se déduit la relation

$$I_T - I_T(r_0) = I_T \cdot e^{-\frac{2r_0^2}{w^2}} \quad (3.42)$$

entre l'intensité I_T (intégrée spatialement) du faisceau en un point de sa propagation et son intensité $I_T(r_0)$ transmise derrière un trou de diamètre $2r_0$ plus petit que le diamètre du faisceau. De l'équation 3.42, on tire l'équation

$$w = \sqrt{\frac{2r_0^2}{\ln \frac{I_T}{I_T - I_T(r_0)}}} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z_f}{\frac{\pi w_0^2}{\lambda}}\right)^2} \sim \frac{\lambda f}{\pi w_0} \quad (3.43)$$

qui permet de déterminer w_0 , col du faisceau de longueur d'onde λ focalisé en $z = z_f \sim f$ par une lentille de distance focale $f \gg z_R$ (w est la taille du faisceau sur la lentille en $z = 0$).

3.2.5 Conclusion et perspectives

Le résultat dans AgGaS_2 , en bon accord avec la théorie que nous avons développée, valide donc notre technique visible-infrarouge d'optique non-linéaire à deux dimensions.

Il demeure que, pour cette validation, l'échantillon biréfringent et les polarisations de la séquence excitatrice ont été choisis de façon à éliminer les termes parasites (cf. 2.5). Cet échantillon permet en effet de restreindre l'émission non-linéaire au seul terme croisé d'intérêt (équation 3.16) ce qui limite les effets délétères d'une mauvaise stabilisation des délais τ_i sur le signal.

Limitations : fluctuations du délai τ_1

Les fluctuations du délai τ_1 signalées en 2.2.5 page 85 sont néanmoins perceptibles sur la carte bidimensionnelle $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ obtenue comme le montre la figure 3.24.

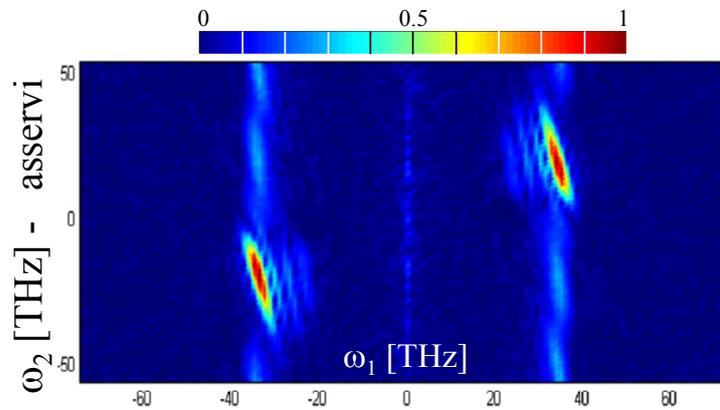


FIG. 3.24 – Double transformée de Fourier du signal (avant manipulation de la fenêtre spectrale de ω_2 pour tenir compte du «sous-échantillonnage» cf. 2.2.4 page 83 et annexe B). On remarquera les répliques et le bruit le long de l'axe ω_2 .

Comme nous l'avons noté en commentant la figure 2.34, les fluctuations $\delta\tau_1$ du délai τ_1 entre le champ signal et l'impulsion infrarouge de référence ont une composante haute fréquence et une composante basse fréquence.

- Les fluctuations haute fréquence ($T \sim 1 \text{ ms} = 1 \text{ kHz}$) sont d'amplitude faible ($< 1.5 \text{ fs}$) et ne causent qu'un élargissement négligeable du spectre le long de l'axe ω_1 .
- En revanche, les fluctuations de τ_1 ont une composante périodique de grande amplitude ($\sim 30 \text{ fs}$). Ces fluctuations basse fréquence (période de l'ordre de la demi-heure) sont en fait fortement corrélées aux cycles de température de notre système de climatisation. Ces fluctuations sur τ_1 aboutissent à une phase aléatoire au début de chaque passage à τ_2 constant. Cette phase aléatoire se manifeste dans les répliques observées figure 3.24 le long de l'axe ω_2 . L'amplitude de ces répliques est d'environ 30 % de l'amplitude maximale du signal.

Dans le cas de l'échantillon d'AgGaS₂ ces fluctuations n'ont cependant pas empêché le tracé de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. Dans le cas le plus général cependant, l'échantillon émetteur rayonne un champ qui contient aussi l'émission provenant de chacune des impulsions excitatrices. Pour un échantillon de GaAs ou une structure à puits quantiques GaAs/GaAlAs¹², le signal issu du terme croisé 3.16 est malheureusement brouillé par des répliques et un étalement des termes du type de l'équation 3.14. Ces distorsions sont engendrées par une mauvaise détermination du délai entre l'infrarouge émis et l'infrarouge de référence et ce malgré les grandes longueurs d'onde concernées (10 μm). L'utilisation de notre montage expérimental pour des expériences de spectroscopie bidimensionnelle dans des échantillons plus complexes nécessite, en conséquence, de mieux contrôler le montage interférométrique dans l'infrarouge.

Deux axes restent donc à développer conjointement pour étendre notre technique à des systèmes plus complexes.

1. Mieux stabiliser le délai τ_1 pour bien séparer sur la carte spectrale de la réponse non-linéaire les différentes contributions et éviter les étalements et les répliques qui brouillent le signal (cf. 2.2.5). Un délai τ_1 bien contrôlé garantirait également l'exactitude du signal qu'on ferait ainsi apparaître.
2. Éliminer les termes parasites suivant une des techniques expérimentales décrites en 2.5 page 102.

Nouveaux développements expérimentaux

Contrôle de l'interféromètre infrarouge Nos tentatives de contrôle du délai τ_1 ont été présentées et discutées dans la section 2.2.5 page 87.

Adaptation du contrôle numérique des délais La mise en pratique des techniques de double-choppage développée en 2.5 pour de premières expériences dans des échantillons semi-conducteurs est détaillée dans la section 3.3.

Perspective : mesure auto-référencée à trois impulsions et *Chideuportatif*' La complexité croissante du montage complet pour le contrôle de τ_1 présenté section 2.2.5 (figure 2.38) nous a également conduit à imaginer une nouvelle technique de spectroscopie utilisant trois impulsions excitatrices visibles quasi-colinéaires (figure 3.25).

Le signal $S(\tau, T)$ de notre expérience de mesure auto-référencée à trois impulsions est l'intensité infrarouge détectée par un détecteur infrarouge suite à la séquence excitatrice de la figure 3.25. Dans ce montage, et à la différence du montage présenté précédemment, l'impulsion de référence est générée dans l'échantillon à caractériser. C'est pourquoi nous désignons cette méthode sous le nom d'*autoréférencée*.

Montrons qu'une telle séquence de trois impulsions quasi-colinéaires incidente sur un échantillon non-centrosymétrique permet d'avoir accès au module de la réponse non-linéaire effective $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$.

12. ainsi que nous l'avons déjà noté en commentant la figure 2.36

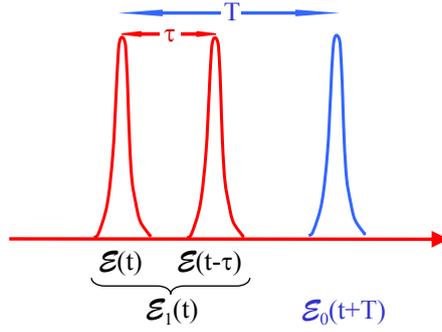


FIG. 3.25 – Schéma des 3 impulsions quasi-colinéaires pour une mesure du module de $\Xi^{(2)}$.

L'émission non-linéaire résultant de l'excitation par une séquence du type de la figure 3.25 comporte un terme croisé qui s'écrit

$$\int dt E_0^{(2)}(t+T) \cdot E_1^{(2)}(t) = [E_0^{(2)}(-t) \otimes E_1^{(2)}(t)](T) \quad (3.45)$$

où les champs infrarouges sont définis par

$$E_i^{(2)}(t) = \int dt_1 dt_2 R(t_1, t_2) \mathcal{E}_i(t-t_1) \mathcal{E}_i^*(t-t_2) + c.c. \quad (3.46)$$

On prendra garde que la fonction de réponse R utilisée ici n'est pas celle de l'équation 1.3. R est ici la réponse non-linéaire du matériau pour le champ électrique (propagation prise en compte) c'est-à-dire la transformée de Fourier de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$.

La transformée de Fourier de 3.45 par rapport à T , conjuguée par transformée de Fourier de la variable ω_1 , conduit à

$$E_0^{(2)*}(\omega_1) \cdot E_1^{(2)}(\omega_1). \quad (3.47)$$

$E_1(t)$ étant en fait constitué d'une séquence de deux impulsions colinéaires espacées d'un retard τ (voir figure 3.25), la transformée de Fourier de 3.47 par rapport à τ , conjuguée par transformée de Fourier de la variable ω_2 , est donnée par l'équation 3.19 (prise en $E_2 = E_3 = E$ et $E_1 = E_0$). Isoler le pic de la double transformée de Fourier du terme 3.45 autour de $(\omega_1 = 0, \omega_2 = \omega_0)$ permet dans ce cas encore d'obtenir

$$E_0^{(2)*}(\omega) [\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3) \mathcal{E}(\omega_2) \mathcal{E}^*(\omega_3)], \quad (3.48)$$

avec $\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$ et pour le champ E défini figure 3.25.

Finalement, si on est capable d'isoler dans l'émission (dans le signal $S(\tau, T)$) le terme de l'équation 3.45, le spectre de $\mathcal{E}_0^{(2)}$ étant aisément accessible (voir équation 2.8, page 60), on a ainsi accès au module de $\Xi^{(2)}$. Si de plus le champ de référence $\mathcal{E}_0^{(2)}$ est connu en amplitude et en phase (cf. 2.1.2), une séquence de trois impulsions colinéaires telle que celle de la figure 3.25 permet de mesurer une carte complexe de $\Xi^{(2)}$.

Isoler (1)'

Pour calculer le signal expérimental $S(\tau, T)$, nous pouvons appliquer ici le calcul d'un signal d'autocorrélation interférométrique par différence de fréquences de l'annexe A (page 167). Il suffit de se placer dans le cas d'un champ $E_1(t)$ consistant en une séquence de deux impulsions comme indiqué figure 3.25. Il faut néanmoins prendre garde que dans le cadre de l'application de ce calcul pour la mesure d'un $\Xi^{(2)}$, il ne faut plus se placer dans le cas d'une réponse instantanée. Il suffit de réintégrer la réponse temporelle du système dans les équations A.2 et A.1.

Cette réponse est prise en compte dans l'équation 3.45 ci-dessus qui correspond aux termes (1') du tableau de l'annexe A.

Les différents termes du signal $S(\tau, T)$ apparaissent donc dans le tableau de la page 167 et sont discutés dans le texte qui fait suite. Le terme (1') de l'équation 3.45 que nous voulons isoler oscille autour de la fréquence nulle le long du délai T . Si le pas d'échantillonnage temporel ΔT est suffisamment petit, tous les termes à la fréquence nulle dans $\mathcal{F}_T[S(\tau, T)] = S(\tau, \omega_1)$ peuvent être facilement isolés par transformée de Fourier (voir par exemple la figure 2.32).

Intéressons nous aux termes oscillants autour de la fréquence nulle: il s'agit de (1), (1') et d'une partie des termes (3) du tableau page 167. Peut-on isoler le terme (1') de l'équation 3.45, qui contient l'information qui nous intéresse, du reste du signal $S(\tau, T)$ à la fréquence nulle?

- Les termes du type (1) du tableau du A.1 sont indépendants de T et sont donc éliminés par une simple soustraction de la ligne de base du signal oscillant $S(\tau, T)$ à τ constant.
- Les termes du type (3) à la fréquence nulle s'écrivent

$$\int dt \mathcal{E}_c^{(2)}(t, T) \cdot \mathcal{E}_c^{(2)*}(t, T) \quad (3.49)$$

où

$$E_c^{(2)}(t, T) = \int dt_1 dt_2 R(t_1, t_2) \mathcal{E}_1(t - t_1) \mathcal{E}_0^*(t + T - t_2) + c.c. \quad (3.50)$$

Si l'impulsion E_0 est envoyée sur l'échantillon suivant une direction de propagation \vec{k}_0 légèrement différente de celle des deux impulsions qui composent E_1 (de vecteur d'onde \vec{k}_1), l'émission issue de ce terme parasite sera suivant les directions $\vec{k}_1 - \vec{k}_0$ et $\vec{k}_0 - \vec{k}_1$. L'utilisation d'un filtrage spatial et des propriétés de diffraction de nos faisceaux infrarouges [7, 134] permettra alors d'éliminer ce terme gênant tout en conservant les interférences (entre les deux faisceaux infrarouges, émis suivant \vec{k}_0 et \vec{k}_1) qui constituent 3.45, notre signal utile.

En résumé, en isolant les fréquences nulles, par soustraction de la ligne de base et en utilisant une impulsion E_0 légèrement non-colinéaire, nous avons montré qu'il est finalement

possible d'isoler le terme croisé 3.45 qui correspond à l'interaction des deux champs $E_0(t+T)$ et $E_1(t)$ dans le matériau à l'origine du $\Xi^{(2)}$.

Somme de fréquences Remarquons pour finir que, dans le cas d'une mesure bidimensionnelle par somme de fréquences, le terme (3) oscillant à $2\omega_0$ est directement associé au terme 3.45 que l'on cherche à isoler. Une mesure autoréférencée peut alors être effectuée en géométrie parfaitement colinéaire.

En pratique : impulsions colinéaires Pour garantir l'exactitude des transformées de Fourier, les délais τ et T entre les impulsions doivent, comme nous l'avons souligné, être parfaitement contrôlés. Ce contrôle est beaucoup plus facile à exercer dans le cas d'impulsions quasi-colinéaires. C'est donc là que réside l'intérêt de notre proposition.

De telles impulsions peuvent en effet être générées et contrôlées par notre montage compact de *Chideuportatif*' décrit en 2.4 (page 98).

Dans le cas de la mesure d'un $\Xi^{(2)}(\omega_2, \omega_3)$ pour la somme de fréquences, on peut également utiliser un système de mise en forme d'impulsions comme discuté en C.2, annexe C.

3.3 Résultats dans des échantillons semi-conducteurs

Comme nous l'avons évoqué dans la section 2.2.5 et en particulier en commentant la figure 2.36, l'instabilité de l'interféromètre τ_1 infrarouge s'oppose à l'extension immédiate de notre technique de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge à des échantillons dépourvus des propriétés de symétrie intéressantes de AgGaS_2 . Cette constatation nous a conduit à explorer les techniques numériques détaillées aux sections 2.3, 2.4 et 2.5. Nous démontrons dans cette dernière partie du Chapitre 3 comment ces techniques peuvent être implémentées dans notre montage de spectroscopie bidimensionnelle de façon à mesurer la réponse non-linéaire du second ordre d'un échantillon quelconque.

- La section **3.3.1** détaille la mise en pratique des techniques numériques pour l'acquisition d'une carte de réponse non-linéaire $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. Deux signaux sont mesurés par notre expérience : Le signal à $2F$, S_{2F} , et le signal à F , S_F .
- L'acquisition du signal à $2F$ avec «la bonne phase» φ_{2F} permet de se replacer pour tout échantillon dans les conditions qui autorisent la mesure du seul terme croisé d'intérêt dans l'échantillon particulier d' AgGaS_2 section 3.2.4. La section **3.3.2** étudie le cas particulier d'un échantillon mince (100 μm) de GaAs.

Nous démontrons de plus que la mesure du signal à F rend possible la correction des effets¹³ des fluctuations $\delta\tau_1$ du délai de détection τ_1 sur la carte de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$.

- La section **3.3.3** présente des cartes de réponse non-linéaire dans un échantillon de puits quantiques asymétriques très différentes des cartes large-bande dans GaAs. Les motifs spectralement fins et intenses qui apparaissent lors du «dépliement» du spectre d'émission (infrarouge) unidimensionnel sur les deux dimensions visible et infrarouge sont en fait le reflet de la construction d'une règle de somme quantique.

3.3.1 Mise en œuvre expérimentale

Pour toutes les expériences de cette section 3.3, nous avons utilisé le montage de la figure 3.19. Cependant, alors que pour les expériences de la section 3.2 le contrôle du délai τ_2 visible était assuré par un système analogique (décrit section 2.2), nous mettons ici à profit la plus grande souplesse du système numérique (décrit section 2.3). Par ailleurs, la diode à 670 nm précédemment utilisée pour le contrôle de τ_2 est pour les expériences à venir remplacée par un laser Hélium-Néon (632.8 nm) dont la stabilité et la fiabilité étaient bien meilleures que celles de nos diodes laser.

La figure 3.26 détaille l'implémentation du DSP dans le montage de spectroscopie visible-IR à deux dimensions spectrales. Pour toutes les expériences détaillées dans la suite, la fréquence F du chopper a été choisie à 4 kHz qui nous a paru un bon compromis entre une fréquence suffisamment rapide pour permettre un bon échantillonnage des signaux de franges temporelles Q_i par le DSP et un brassage d'air raisonnablement faible dans l'interféromètre visible τ_2 .

¹³. discutés en 3.2.5

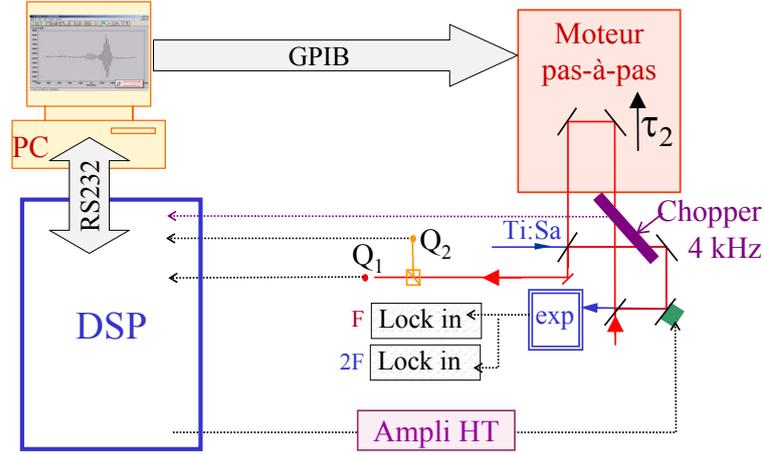


FIG. 3.26 – Montage expérimental pour une expérience de spectroscopie visible infrarouge utilisant une stabilisation et un contrôle du délai τ_2 numérique. Seule la détection et le contrôle du délai τ_2 sont représentés, toutes choses étant égales par ailleurs au montage de la figure 3.19.

Signaux $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ et $S_F(\tau_1, \tau_2)$

Le signal expérimental $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ est obtenu en faisant l'acquisition à $2F$ (à la phase φ_{2F} choisie comme nous l'expliquons en 2.5.3 page 106) du signal infrarouge avec une détection synchrone. Comme précédemment, le signal infrarouge $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ consiste en des acquisitions d'interférogrammes infrarouges $S_{\tau_2}(\tau_1)$ pour plusieurs valeurs de τ_2 constant.

Simultanément à l'acquisition de S_{2F} , une deuxième détection synchrone fait l'acquisition de $S_F(\tau_1, \tau_2)$ à F et avec la phase $\varphi_F = -\frac{\pi}{4}$ (voir 2.5.3 page 108).

Comme le démontre la figure 2.55, $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ permet d'avoir accès au seul terme d'intérêt des équations 3.16 et 3.20 (qui permet d'extraire $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$) alors que le signal $S_F(\tau_1, \tau_2)$ provient uniquement des champs infrarouges $E_j^{(2)}$, $j = 1, 2$ (équ. 3.14) émis par chacune des impulsions visibles E_j séparément. Cette répartition des émissions est illustrée dans le domaine spectral figure 3.27 (à comparer avec les figures 3.18 et 3.22).

Nous rappelons ici les précisions du réglage de φ_{2F} et du choppage en quadrature des impulsions excitatrices E_j données en 2.5.3 page 106 :

- A F , la phase φ_F qui maximise l'intensité détectée pour l'une des impulsions excitatrices éteint l'autre à mieux que 98.4 %.
- A $2F$, la phase φ_{2F} qui éteint le mieux possible le signal infrarouge $E_j^{(2)}$ issue de chaque impulsion excitatrice laisse encore passer une contribution de l'ordre de 1.3×2 % en intensité de l'intensité maximale détectée à $2F$.

Échantillonnage et résolution

Pour toute les expériences décrites ci-dessous, τ_1 varie par pas de $\Delta\tau_1 = 6.67$ fs pour des interférogrammes $S_{\tau_2}(\tau_1)$ de 128 points. La résolution spectrale le long de l'axe infrarouge

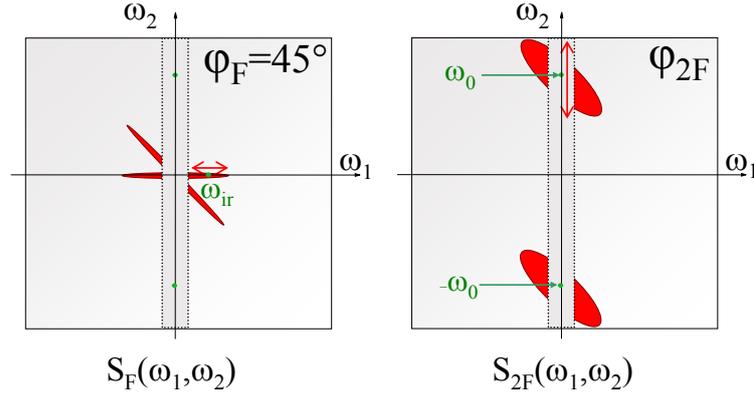


FIG. 3.27 – Représentation schématique des différentes contributions de l'émission aux doubles transformées de Fourier $S_F(\omega_1, \omega_2)$ et $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$ des signaux infrarouges $S_F(\tau_1, \tau_2)$ et $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ détectés à F et $2F$ avec les phases respectives φ_F et φ_{2F} .

conjugué ω_1 est donc de $\Delta\omega_1 \sim 1.17 \text{ THz} \sim 39.1 \text{ cm}^{-1}$.

τ_2 varie par pas de 8 franges temporelles à 632.8 nm soit $\Delta\tau_2 \sim 8 \times 2.11 \text{ fs} \sim 16.9 \text{ fs}$. Le signal est donc ramené dans une fenêtre de taille $\Omega_{\text{éch}} \sim 59.3 \text{ THz}$ (notations de l'annexe B) le long de l'axe visible ω_2 .

Nous avons mentionné en 2.3.2 page 97 qu'une automatisation du balayage du délai τ_2 mettait en péril le comptage de franges. τ_2 est donc déplacé précautionneusement «à la main». Cette contrainte réduit nos acquisitions à 16 points suivant l'axe τ_2 . La résolution spectrale est donc de $\Delta\omega_2 \sim 3.7 \text{ THz} \sim 123 \text{ cm}^{-1}$ le long de l'axe visible conjugué à τ_2 .

Symétrie et cartes obtenues

Comme l'illustre la figure 3.28 dans le cas d'une réponse bidimensionnelle simple, l'axe ω_2 ($\omega_1 = 0$) n'est pas nécessairement un axe de symétrie de la carte bidimensionnelle obtenue. En revanche, les axes ω_1 et $\sigma = \omega_2 + \frac{\omega_1}{2}$ permettent de rendre compte de l'apparition d'une résonance ($\omega_1 = \omega_1^0, \omega_2 = -\omega_2^0 - \omega_1^0$) pour chaque résonance ($\omega_1 = \omega_1^0, \omega_2 = \omega_2^0$) de la réponse bidimensionnelle et font donc apparaître une carte bidimensionnelle symétrique.

Enfin l'échantillonnage le long de l'axe ω_2 aboutit au repliement des cartes de la figure 3.28 dans une fenêtre de taille $\Omega_{\text{éch}}$ comme indiqué figure 3.29. Pour cette figure, la fenêtre a été choisie du côté des fréquences positives et contient ω_0 la fréquence centrale de l'excitation visible. Les pics du côté des fréquences négatives sont aliasés à des fréquences translatées de $2n\Omega_{\text{éch}}$ où n est la partie entière de $\frac{\omega_0}{\Omega_{\text{éch}}}$. Suivant la réponse multidimensionnelle, le spectre excitateur et la valeur de $\Omega_{\text{éch}}$, les pics A et B (A' et B') peuvent se trouver superposés.

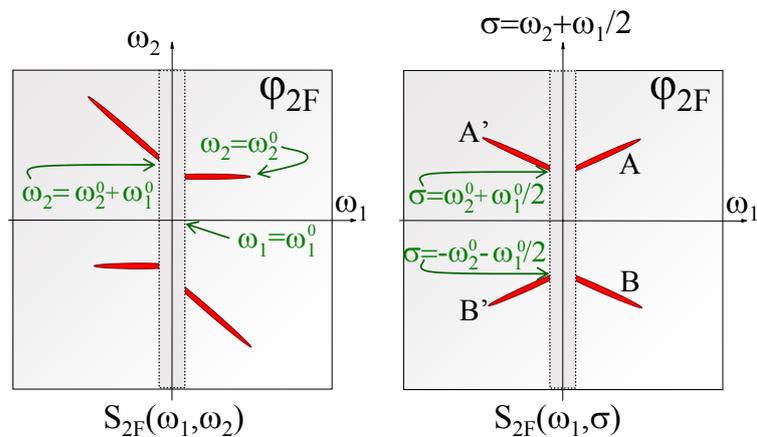


FIG. 3.28 – Représentation schématique des propriétés de symétrie de la double transformée de Fourier $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ dans le cas d'une réponse bidimensionnelle particulière simple. Définition du changement de variables $(\omega_1, \omega_2) \leftrightarrow (\omega_1, \sigma)$.

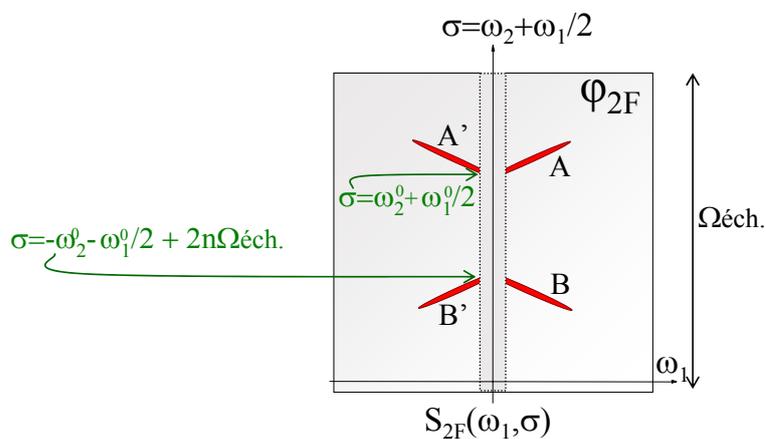


FIG. 3.29 – Double transformée de Fourier $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ échantillonné à $\Delta\tau_2 = \frac{2\pi}{\Omega_{éch}}$ et représenté en fonction de ω_1 et σ .

3.3.2 GaAs

Le premier échantillon étudié est un échantillon d'Arséniure de Gallium $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$ d'épaisseur $100 \mu\text{m}$ semblable à celui qui fournit nos impulsions de référence. Le spectre d'émission infrarouge par redressement optique d'une de nos impulsions visibles femtosecondes dans un tel échantillon est donné figure 2.7 page 56. Dans ce cas et comme nous l'avons évoqué en 2.1.2 page 55, la réponse non-linéaire attendue est large bande : Toutes les fréquences visibles participent sensiblement de la même façon à l'émission infrarouge.

Signal à $2F$ bidimensionnel «brut»

Les figures 3.30 et 3.31 présentent l'amplitude de la double transformée de Fourier du signal détecté $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ qui est constitué de $128 (\tau_1) \times 16 (\tau_2)$ points. Pour ces figures et toutes les figures similaires dans la suite, l'échelle, donnée par le code couleur en bas à droite, est linéaire. Pour ces figures comme pour les suivantes, nous avons calibré l'axe visible aliasé, ω_2 ou σ , en indiquant les fréquences positives (correspondant aux pics A et A') et les fréquences négatives (pertinentes pour les pics B et B').

Les figures 3.30 et 3.31 montrent bien que l'émission infrarouge est due à l'ensemble du spectre exciteur visible.

Compte tenu du spectre visible d'excitation, représenté figure 2.3 et large d'environ 60 THz pied à pied, et de la fenêtre d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}} \sim 59.3 \text{ THz}$, les pics A et B (A' et B') de la figure 3.29 sont ici superposés. Cela se traduit par l'équation $\omega_2^0 + \frac{\omega_1^0}{2} \sim -\omega_2^0 - \frac{\omega_1^0}{2} + 2n\Omega_{\text{éch}}$ ou encore $\omega_2^0 + \frac{\omega_1^0}{2} \sim n\Omega_{\text{éch}}$ où $\omega_2^0 = \omega_0$ est la fréquence centrale du spectre d'excitation et ω_1^0 est la fréquence centrale du spectre d'émission soit $355 + \frac{25}{2} = 367.5 \sim 6 \times 59.3 = 355.8$

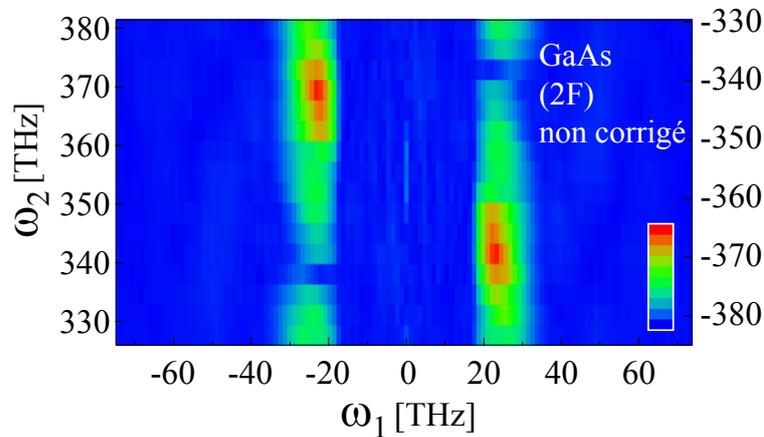


FIG. 3.30 – Amplitude de la double transformée de Fourier $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ détecté à $2F$ dans GaAs .

En revanche l'espacement Δ entre les deux pics de la figure 3.31 contredit la symétrie prédite par les figures 3.28 et 3.29. Ce décalage est en fait dû à une dérive du délai τ_1 de même nature que les fluctuations basse fréquence observées figure 2.34 page 85 par exemple.

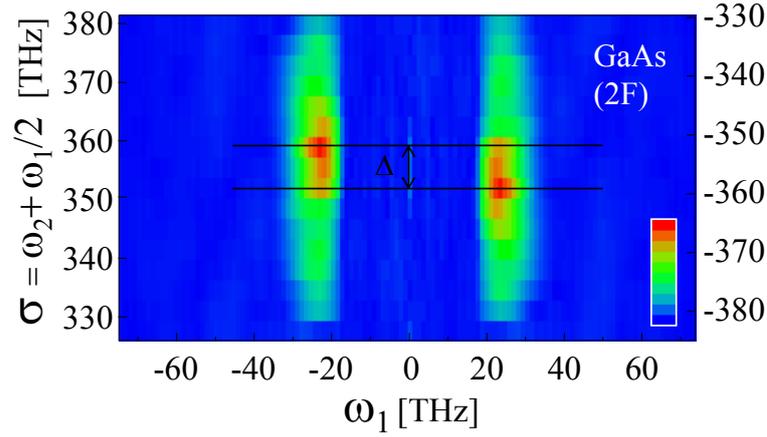


FIG. 3.31 – $|S_{2F}(\omega_1, \sigma)|$, amplitude de la double transformée de Fourier du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ détecté à $2F$ dans GaAs, représentée dans un système d'axes «de symétrie».

Nous le mettons en évidence et montrons que les fluctuations $\delta\tau_1$ de τ_1 peuvent être corrigées en utilisant le signal $S_F(\tau_1, \tau_2)$ dans le paragraphe qui suit.

Signal à F : principe du recalage de τ_1

La comparaison de la figure 3.32 qui montre la double transformée de Fourier $S_F(\omega_1, \omega_2)$ et de sa représentation schématisée dans la partie gauche de la figure 3.27 met en évidence les effets des fluctuations $\delta\tau_1$ de délai τ_1 entre les champs infrarouges détectés et l'impulsion de référence sur $S_F(\omega_1, \omega_2)$. Les fluctuations aléatoires correspondent à un élargissement des pics (qui devraient être réduits à 1 pixel) et une dérive monotone de τ_1 tout au long de l'expérience correspond au décalage vertical Δ entre la partie ω_1 positives du pic correspondant à l'impulsion excitatrice théoriquement immobile et son homologue aux fréquences ω_1 négatives. L'examen de la figure 3.32 fournit une solution simple pour un premier recalage

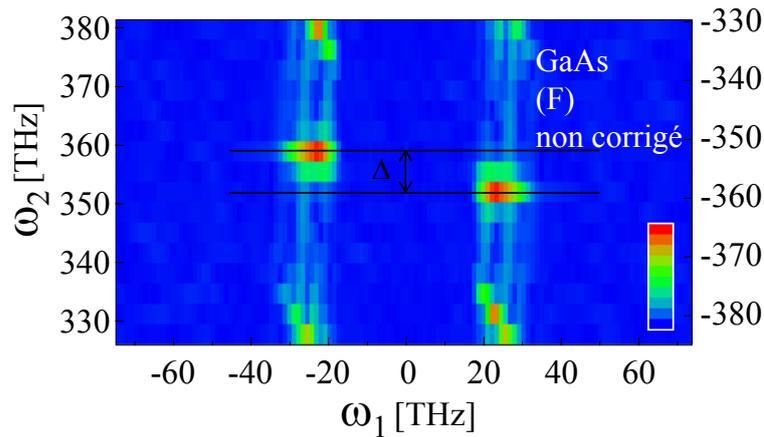


FIG. 3.32 – Amplitude de la double transformée de Fourier $S_F(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_F(\tau_1, \tau_2)$ détecté à F avec $\varphi_F \sim -45^\circ$ dans GaAs

des délais τ_1 . Un filtrage de la carte de la figure 3.32 par une hypergaussienne

$$\exp \left[- \left(\frac{\omega_2 - \omega_2^0}{\Delta} \right)^6 \right] \quad (3.51)$$

(voire deux hypergaussiennes décalées de Δ) permet en effet d'isoler les pics centraux correspondant à l'impulsion excitatrice théoriquement immobile. Une transformée de Fourier inverse du signal filtré $S_F^f(\omega_1, \omega_2)$ fournit $S_F^f(\omega_1, \tau_2)$. Désignons par $\varphi_{\tau_2}(\omega_1)$ les phases spectrales des courbes correspondantes (coupes dans $S_F^f(\omega_1, \tau_2)$ à τ_2 constant). Alors la pente des droites $\Delta\varphi_{\tau_2}(\omega_1) = \varphi_{\tau_2}(\omega_1) - \varphi_{\tau_2^0}(\omega_1)$ (où τ_2^0 est un délai τ_2 de référence choisi parmi les 16 valeurs de τ_2) donne pour chaque délai τ_2 une valeur $\delta\tau_1(\tau_2)$ correspondant à la fluctuation (moyennée sur le temps de l'acquisition d'un interférogramme infrarouge) du délai τ_1 entre l'acquisition de l'interférogramme $S_{\tau_2}(\tau_1)$ et celle de l'interférogramme de référence $S_{\tau_2^0}(\tau_1)$. Cette méthode fournit un premier recalage pour les fluctuations de τ_1 d'un interférogramme à l'autre mais ne corrige pas les petites fluctuations rapides (moins préjudiciables au signal bidimensionnel comme nous le soulignons en 2.2.5 page 85) de τ_1 au cours d'une même acquisition.

Le signal bidimensionnel corrigé de ces fluctuations $\delta\tau_1(\tau_2)$, $S_{2F}^c(\omega_1, \omega_2)$, se calcule à partir du signal expérimental $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$

$$S_{2F}^c(\omega_1, \omega_2) = \mathcal{F}_{\tau_2} \left[\mathcal{F}_{\tau_1} \left[S_{2F}(\tau_1, \tau_2) \right] \times \exp(-i\delta\tau_1(\tau_2) \cdot \omega_1) \right]. \quad (3.52)$$

Le changement de variables $(\omega_1, \omega_2) \leftrightarrow (\omega_1, \sigma)$ de la figure 3.28 peut être incorporé à cette correction :

$$S_{2F}^c(\omega_1, \sigma) = \mathcal{F}_{\tau_2} \left[\mathcal{F}_{\tau_1} \left[S_{2F}(\tau_1, \tau_2) \right] \times \exp(-i\delta\tau_1(\tau_2) \cdot \omega_1) \times \exp(i\frac{\omega_1}{2} \cdot \tau_2) \right]. \quad (3.53)$$

Application du recalage et résultats expérimentaux

Recalage La figure 3.33 indique comment une valeur précise de la pente $\delta\tau_1$ d'un $\Delta\varphi(\omega_1)$ peut être extraite des points expérimentaux significatifs $\{y(\omega_1)\}$ (ceux qui correspondent à des fréquences ω_1 pour lesquelles le spectre $|\mathcal{F}_{\tau_1}[S_{\tau_2}(\tau_1)]|$ est non nul).

Une interpolation linéaire des $y(\omega_1)$ fournit une droite «pente» dont la pente (moyenne des $\{\frac{y(\omega_1)}{\omega_1}\}$) donne une détermination grossière de $\delta\tau_1$ et permet de trouver le point A, «phase à l'origine», point d'ordonnée $2n\pi$ le plus proche de l'intersection de «pente» avec l'axe $\omega_1 = 0$. Les droites théoriques $\Delta\varphi_{\tau_2}(\omega_1) = \omega_1\tau_2$ passant par l'origine (ou par un point $(0, 2k\pi)$, k entier), la moyenne des $\{\frac{y(\omega_1) + 2n\pi}{\omega_1}\}$ fournit une meilleure estimation de $\delta\tau_1$. Suivant la qualité de l'estimation grossière, il peut s'avérer nécessaire de choisir un point A_i d'ordonnée $2(n-i)\pi$ proche de A à la place de A. Le point A_i choisi est celui qui fournit la droite la plus proche des $\{y(\omega_1)\}$.

Nous appliquons cette méthode de filtrage et de détermination précise en utilisant les données de la figure 3.32. La figure 3.34 donnent les valeurs de $\delta\tau_1(\tau_2)$ obtenues et la figure 3.35 (à comparer par exemple à la figure 2.37) montre la différence entre le signal filtré

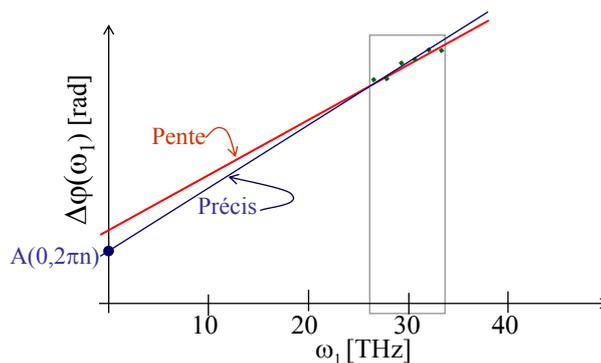


FIG. 3.33 – Représentation schématique de la détermination du précise du délai τ_1 , pente de la phase spectrale.

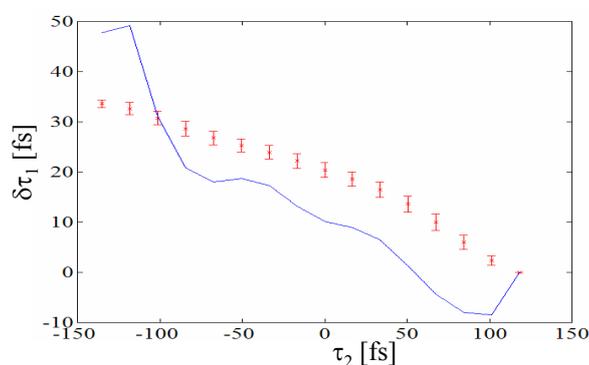


FIG. 3.34 – Corrections $\delta\tau_1(\tau_2)$ à appliquer au délai τ_1 et déterminées par interpolation linéaire (trait continu) et par la «phase à l'origine» (croix et barres d'erreurs).

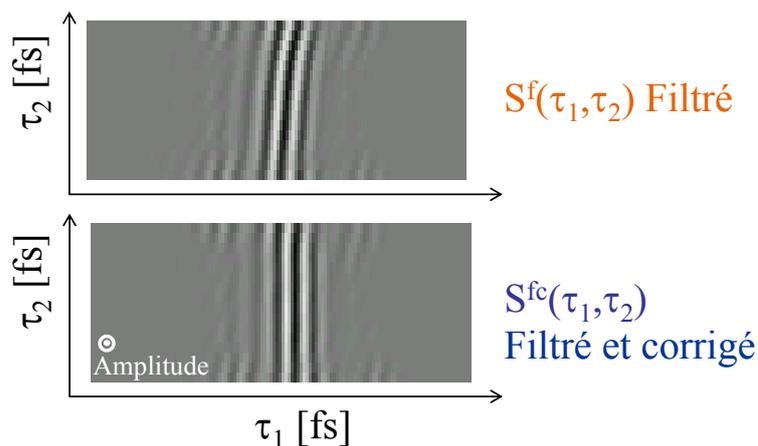


FIG. 3.35 – Haut : $S_F^f(\tau_1, \tau_2)$ Signal temporel de l'impulsion «immobile» E_3 reconstitué par un filtrage du signal à F . Bas : $S_F^{fc}(\tau_1, \tau_2)$ Signal filtré et corrigé des erreurs de délai $\delta\tau_1$ suivant la procédure détaillée dans le texte.

de l'impulsion théoriquement immobile $S_F^f(\tau_1, \tau_2)$ et le signal recalé $S_F^{fc}(\tau_1, \tau_2)$. Enfin la comparaison de la figure 3.36 ($|S_F^c(\omega_1, \omega_2)|$) à la figure 3.32 ($|S_F(\omega_1, \omega_2)|$) montre que la correction des délais $\delta\tau_1(\tau_2)$ est bien efficace et judicieuse puisque non seulement elle ramène le signal $E_3^{(2)}$ issu de l'impulsion « immobile » E_3 sur un seul pixel suivant ω_2 (ce qui n'est pas très étonnant puisque c'est comme cela que la correction a été calculée) mais que de plus la contribution $E_2^{(2)}$ est elle aussi affinée le long de la diagonale.

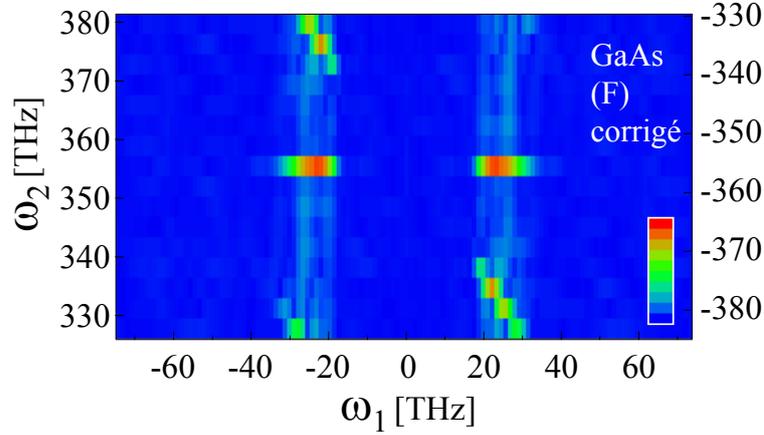


FIG. 3.36 – Amplitude de la double transformée de Fourier du signal $S_F^c(\tau_1, \tau_2)$ c'est-à-dire du signal détecté à F avec $\varphi_F \sim -45^\circ$ corrigé des erreurs de délais $\delta\tau_1(\tau_2)$ dans GaAs.

Signal à $2F$: réponse bidimensionnelle $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ Suivant l'équation 3.19, la figure 3.37 donne finalement l'amplitude de la réponse bidimensionnelle visible-infrarouge $|\mathcal{E}_1^*(\omega_1)\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)(\mathcal{E}_2^*(\omega_2)\mathcal{E}_3(\omega_3) + \mathcal{E}_2(-\omega_2)\mathcal{E}_3^*(-\omega_3))|$ (pics A et B superposés) dans GaAs et pour le couple de variables (ω_1, σ) .

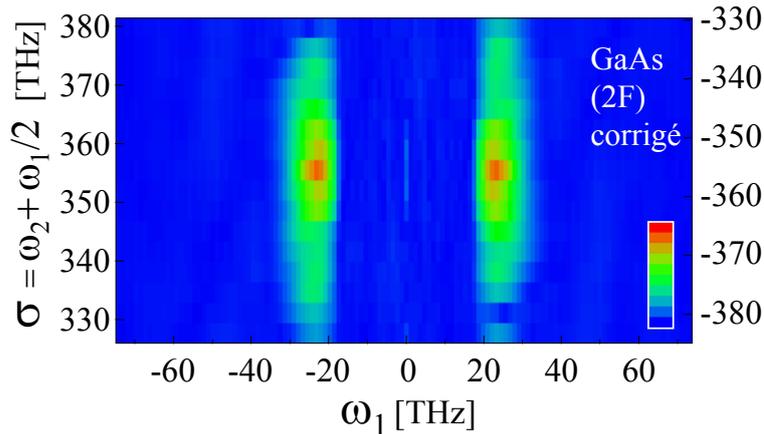


FIG. 3.37 – Amplitude de la double transformée de Fourier du signal $S_{2F}^c(\tau_1, \tau_2)$ à $2F$ corrigé des erreurs de délais $\delta\tau_1$ dans GaAs .

3.3.3 Structure à puits quantiques

Nous avons également mesuré la réponse bidimensionnelle $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ de la structure à puits quantiques QW1568 (4.6 nm de $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{As}$ et de 5.4 nm de GaAs entre des barrières d'AlAs, oscillations de paquets d'ondes électroniques) évoquée en 1.5.1 page 42 dans le premier chapitre. L'émission de cette structure à puits quantiques résulte de l'oscillation cohérente d'une superposition de niveaux électroniques. Étroite spectralement, cette émission est très différente de l'émission non résonnante dans GaAs [7, 90]. Comme nous le montrons dans la suite, cette différence est clairement discernable sur les cartes bidimensionnelles qui mettent en évidence les fréquences visibles excitatrices à l'origine de l'émission à une fréquence infrarouge donnée.

Théorie pour le paquet d'ondes électronique: règle de somme sur les états de valence

L'émission infrarouge de la structure à puits quantiques QW1568 peut être décrite qualitativement en utilisant un modèle à trois niveaux [7] similaire à celui de la figure 1.26 où les deux niveaux excités sont des niveaux électroniques $|E_1\rangle$ et $|E_2\rangle$ et le niveau fondamental $|0\rangle$ est dans la bande de valence. Une excitation femtoseconde des électrons de l'état de valence par un champ E engendre une superposition des deux états excités qui oscille à la fréquence $\omega_{\text{IR}} = \frac{E_{E_2} - E_{E_1}}{\hbar}$ où E_j désigne l'énergie du niveau $|j\rangle$. L'oscillation de ce paquet d'ondes électronique est à l'origine de l'émission infrarouge à la fréquence ω_{IR} [90] représentée dans la partie gauche de la figure 1.30 page 43.

Une description plus réaliste de cette émission fait cependant intervenir des difficultés supplémentaires :

- Nos impulsions femtosecondes excitatrices sont suffisamment large-bande pour exciter en fait plusieurs états (sous-bandes) de valence $|h_m\rangle$ de la structure QW1568 schématisée figure 3.38¹⁴.
- Par ailleurs, le mouvement des porteurs étant confiné suivant une dimension seulement, il existe des relations de dispersion entre les énergies de transitions et le vecteur d'onde transverse (dans le plan des couches) des électrons. Il convient de prendre en compte l'ensemble des systèmes $\{|H_{1,k}\rangle, \dots, |H_{m,k}\rangle, |E_{1,k}\rangle, |E_{2,k}\rangle\}$ pour tous les vecteurs d'onde transverses k . Ces systèmes sont indépendants pour une excitation optique (à k constant). Nous restreignons donc les expressions qui suivent à un état k^0 donné. Les expressions complètes comportent une somme sur k supplémentaire qui rend compte de la dispersion des bandes et du spectre d'absorption de l'échantillon.

Nous désignons par $|E_n, H_m\rangle$ les états propres de la structure à puits quantiques (à k^0 donné). Ces états correspondent à la promotion d'un électron de la sousbande de valence m à la sousbande de conduction n par rapport à l'état $|0\rangle$ du système de puits quantiques initialement à l'équilibre (avant l'excitation lumineuse).

14. les trous étant plus lourds que les électrons, les sous-bandes de valence sont plus rapprochées que les sous-bandes électroniques. Or les impulsions excitatrices sont suffisamment brèves pour exciter une superposition cohérente des niveaux électroniques.

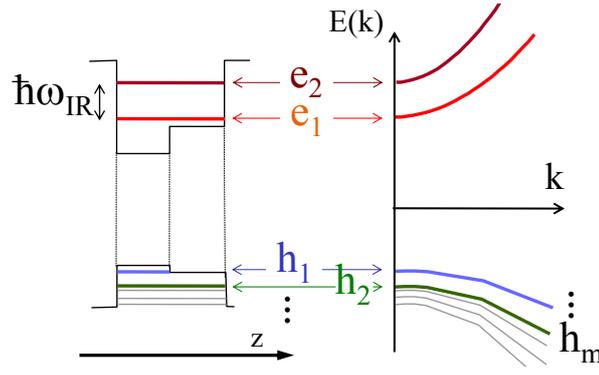


FIG. 3.38 – Représentation schématique des niveaux énergétiques d'un puits tel que $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}/\text{AlAs}$ où une superposition des niveaux électroniques $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$ est à l'origine de l'émission infrarouge à la fréquence ω_{IR} (voir aussi 1.5.1 page 42).

Pour une structure $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{As}/\text{GaAs}$ telle que celle des puits QW1568, les fonctions d'onde s'écrivent sous la forme de fonctions de Bloch [135]

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | E_n \rangle &= u_{e_n}(\mathbf{r}) e_n(z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \text{ pour les électrons et} \\ \langle \mathbf{r} | H_m \rangle &= u_{h_m}(\mathbf{r}) h_m(z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \text{ pour les trous,} \end{aligned} \quad (3.54)$$

où u_j est une fonction périodique qui a pour période la maille élémentaire du GaAs et e_i (h_i) est une fonction enveloppe, lentement variable à l'échelle de la maille élémentaire. \mathbf{k} est le vecteur d'onde transverse, dans le plan des couches.

Un calcul perturbatif au premier ordre (perturbation par un hamiltonien $W(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$ où $\boldsymbol{\mu}$ est l'opérateur dipôle) permet de donner l'expression de la fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ de la structure à puits quantiques aux temps positifs, après excitation lumineuse infiniment brève à $t = 0$,

$$|\psi(t)\rangle = |0\rangle + \frac{\Omega}{i\hbar} \sum_{n,m} \langle e_n | h_m \rangle \cdot e^{-i\omega_{nm}t} \cdot |E_n, H_m\rangle \quad (3.55)$$

où

- $\omega_{nm} = \frac{E_{E_n} - E_{H_m}}{\hbar}$,
- $\Omega = \boldsymbol{\mu} \cdot \int \mathbf{E}(t) dt$,
- $\boldsymbol{\mu} = \langle u_{e_n} | \boldsymbol{\mu} | u_{h_m} \rangle$ est le dipôle interbande dont on suppose qu'il dépend peu de la transition interbande considérée,
- $|E_n, H_m\rangle$ correspond à une paire électron - trou de vecteur d'onde total nul.

La somme sur les indices n et m s'étend à toutes les transitions excitées par l'impulsion ultrabrève $E(t)$.

La polarisation suivant l'axe z de croissance du puits, à l'origine du champ infrarouge oscillant à la fréquence $\omega_{\text{IR}} = \frac{E_{E_2} - E_{E_1}}{\hbar}$ détecté par notre expérience de spectroscopie bidi-

mensionnelle visible-infrarouge, dépend alors de

$$\langle \psi(t) | \boldsymbol{\mu} | \psi(t) \rangle \propto \langle \psi(t) | z | \psi(t) \rangle = \frac{\Omega^2}{\hbar^2} \langle e_1 | z | e_2 \rangle \left[\sum_m \langle e_1 | h_m \rangle \langle h_m | e_2 \rangle \right] \cdot e^{-i\omega_{\text{IR}} t} + c.c. \quad (3.56)$$

Dans le cas limite d'une impulsion excitatrice E infiniment brève la somme s'étend à l'ensemble des états de valence qui forme une base complète de l'espace de Hilbert. L'expression entre crochets dans l'équation 3.56 est donc une relation de fermeture qui vaut $\langle e_1 | e_2 \rangle = 0$.

Dans la limite d'une impulsion infiniment brève, les interférences destructives entre les émissions issues de chaque état de valence aboutissent donc à une absence d'émission infrarouge. La figure 3.39 illustre cette interférence destructive pour les deux premières bandes de valences du puits.

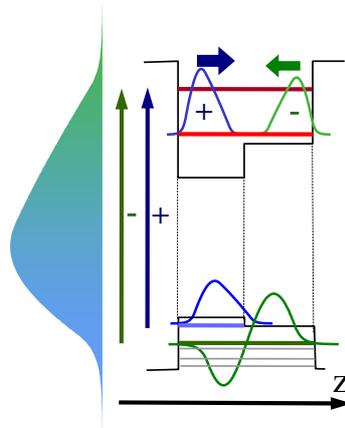


FIG. 3.39 – Représentation schématique de l'interférence entre deux paquets d'ondes électroniques issus de l'excitation deux sous-bandes de valence différentes par une impulsion large-bande.

Pour une impulsion femtoseconde réelle tous les états de valence ne sont pas excités et on observe l'émission infrarouge de la figure 1.30 [90]. Un signal bidimensionnel, qui corrèle les longueurs d'onde d'émission aux longueurs d'onde d'excitation, devrait cependant permettre de mettre en évidence les contributions inégales de chaque longueur d'onde excitatrice. Les basses fréquences du spectre exciteur devraient contribuer fortement à l'émission ensuite atténuée par l'excitation de bandes de valences plus éloignées.

Résultats expérimentaux dans QW1568 (paquet d'ondes électronique)

Nous avons réalisé une expérience bidimensionnelle visible-infrarouge sur un échantillon QW1568 suivant la procédure décrite en 3.3.2. Les cartes obtenues comportent 128 (suivant τ_1 ou ω_1) \times 16 (suivant τ_2 ou ω_2) points avec des résolutions spectrales de $\Delta\omega_1 \sim 1.17$ THz et $\Delta\omega_2 \sim 3.7$ THz.

Comme dans le cas précédent dans GaAs, les fluctuations du délai τ_1 causent une distorsion de la double transformée de Fourier (figure 3.40) du signal détecté à F . Un recalage

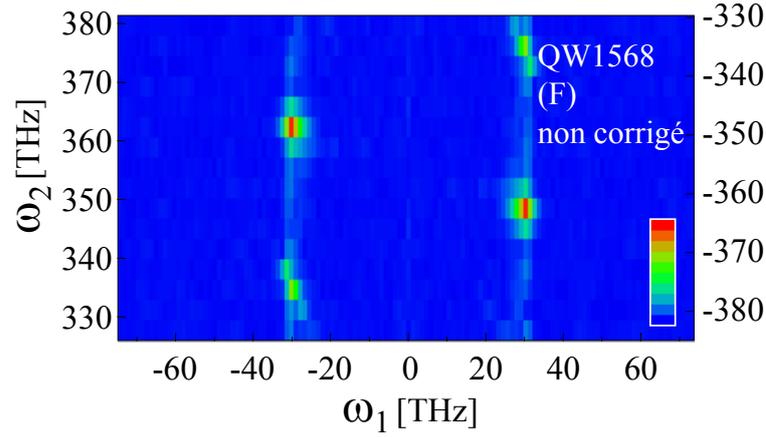


FIG. 3.40 – Amplitude de la double transformée de Fourier $S_F(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_F(\tau_1, \tau_2)$ détecté à F avec $\varphi_F \sim -45^\circ$ dans QW1568.

des signaux à F et à $2F$ en utilisant l'équation 3.52 et les fluctuations $\delta\tau_1(\tau_2)$ (figure 3.41) obtenues après filtrage du signal à F de la figure 3.40 conduit aux signaux corrigés des figures 3.42 ou 3.43 (S_F^c , signal à F) et 3.44 (S_{2F}^c , signal à $2F$).

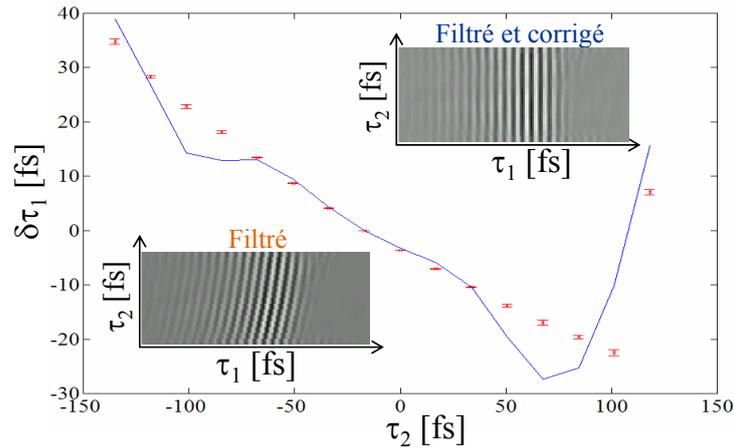


FIG. 3.41 – Corrections $\delta\tau_1(\tau_2)$ à appliquer au délai τ_1 et déterminées par interpolation linéaire (trait continu) et par la «phase à l'origine» (croix et barres d'erreurs). Encadrés: Haut - $S_F^f(\tau_1, \tau_2)$ Signal filtré et corrigé des erreurs de délai $\delta\tau_1$ suivant la procédure détaillée dans le texte. Bas - $S_F^f(\tau_1, \tau_2)$ Signal temporel de l'impulsion «immobile» E_3 reconstitué par un filtrage du signal à F .

Contributions parasites La comparaison des figures 3.43 et 3.44 conduit à une conclusion préoccupante : le signal à $2F$ $S_{2F}^c(\omega_1, \sigma)$ est encore entaché des contributions infrarouges individuelles de chacune des impulsions excitatrices. Pour cette expérience, la détermination de φ_{2F} est un peu moins bonne que pour le cas précédent dans GaAs et les termes individuels $E_j^{(2)}$ viennent brouiller le signal utile théoriquement dû au terme croisé seul. Néanmoins à

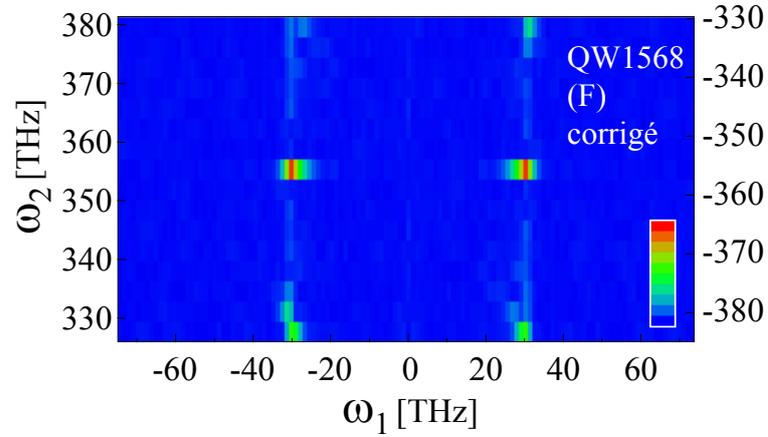


FIG. 3.42 – Amplitude de la double transformée de Fourier du signal $S_F^c(\tau_1, \tau_2)$ c'est-à-dire du signal détecté à F avec $\varphi_F \sim -45^\circ$ corrigé des erreurs de délais $\delta\tau_1(\tau_2)$ dans QW1568.

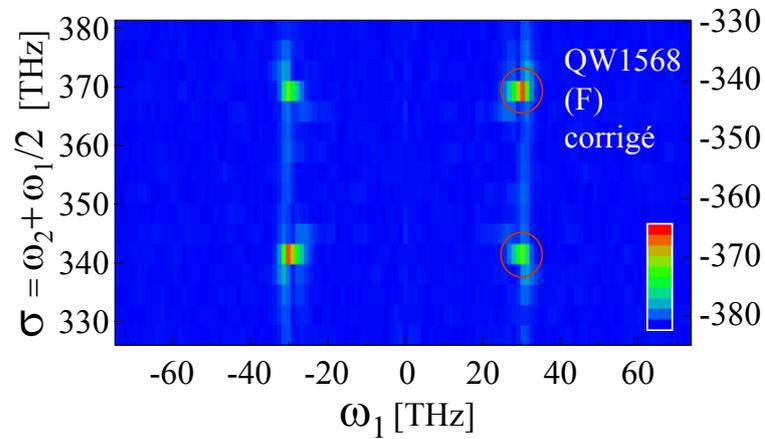


FIG. 3.43 – Changement de variables de la figure 3.42: $|S_F^c(\omega_1, \sigma)|$ provenant du signal détecté à F avec $\varphi_F \sim -45^\circ$ corrigé des erreurs de délais $\delta\tau_1(\tau_2)$ dans QW1568.

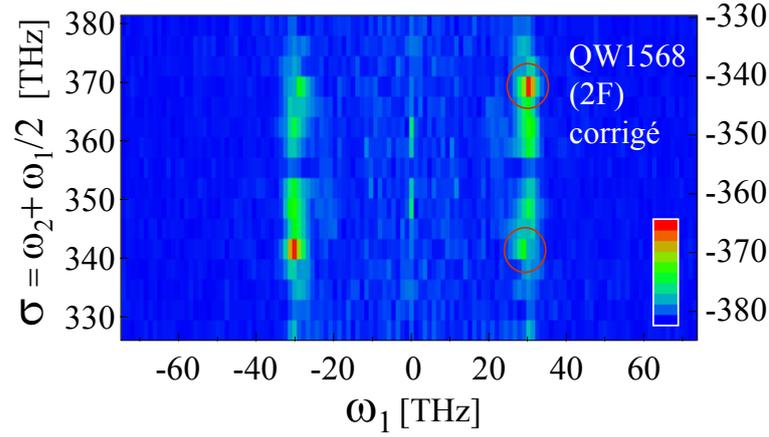


FIG. 3.44 – $|S_{2F}(\omega_1, \sigma)|$, amplitude de la double transformée de Fourier du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ détecté à $2F$ dans QW1568, représentée dans un système d'axes «de symétrie» (ω_1, σ) . Les cercles désignent la position des pics issus des impulsions excitatrices individuelles (voir figure 3.43).

la différence du cas de brouillage similaire présenté figure 2.35, le rephasage effectué avec la procédure exposée en 3.3.2 permet d'affirmer qu'il suffirait d'augmenter la taille de la fenêtre ω_2 pour séparer les contributions individuelles du terme croisé, comme sur le schéma de la figure 3.18. Les figures 3.42 et 3.43 prouvent en effet que le rephasage permet de supprimer l'étalement des contributions individuelles auparavant prohibitif.

La contribution parasite au signal infrarouge utile détecté à $2F$ est cependant détectée indépendamment dans le signal à F . En introduisant un paramètre ajustable α , cette contribution peut être amoindrie par la soustraction de $\alpha S_F^c(\omega_1, \sigma)$ à $S_{2F}^c(\omega_1, \sigma)$ de façon à faire disparaître les pics parasites repérés par des cercles sur la figure 3.44. La figure 3.45 montre qu'il est alors possible de faire apparaître les pics attendus du schéma 3.29 dans le signal bidimensionnel. La séparation entre les deux pics à ω_1 positif mesurée est de 14 THz ce qui correspond bien à la valeur attendue de

$$\omega_2^0 + \frac{\omega_1^0}{2} - (-\omega_2^0 - \frac{\omega_1^0}{2}) + 2n\Omega_{\text{éch}} = 362.5 - (-362.5) + 2 \times 6 \times 59.25 = 14 \text{ THz}. \quad (3.57)$$

Pour comparaison, le signal brut $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$, sans correction des fluctuations de τ_1 ni suppression des termes parasites, est donné figure 3.46.

Discussion et Aliasing La figure 3.45 fait bien apparaître que seules certaines fréquences du spectre excitateur (figure 2.3) contribuent efficacement à l'émission de la structure à puits quantiques. Cette particularité réduit la fenêtre spectrale nécessaire le long de σ pour séparer les pics A et B (A' et B') de la figure 3.29. Dans le cas du puits quantiques, ces pics ne sont donc plus superposés comme dans GaAs.

Dans le cas de deux impulsions excitatrices proportionnelles, les quatre pics obtenus et dont l'expression est donnée par la deuxième ligne de l'équation 3.19 devraient être de

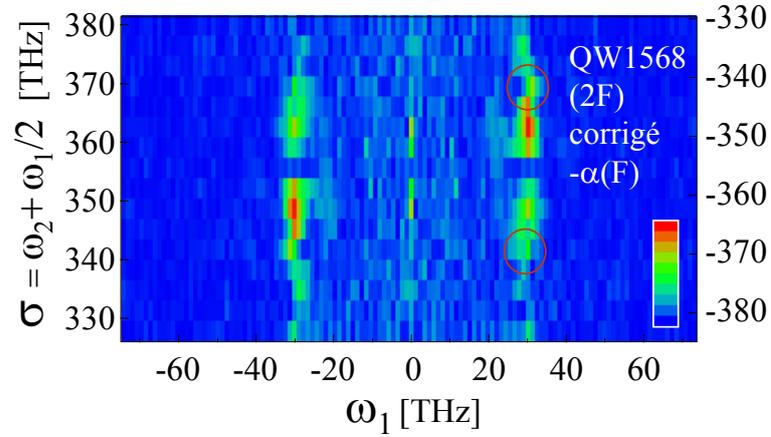


FIG. 3.45 – $|S_{2F}^c(\omega_1, \sigma)| - \alpha |S_F^c(\omega_1, \sigma)|$ avec $\alpha = 0.05$. Les cercles désignent la position des pics issus des impulsions excitatrices individuelles (voir figures 3.43 et 3.44).

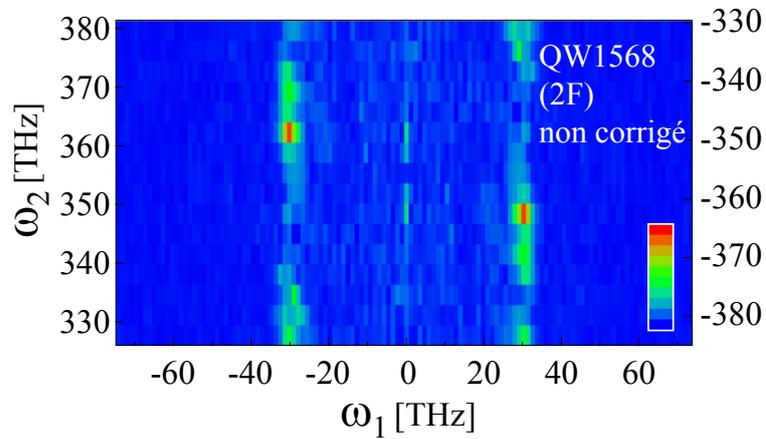


FIG. 3.46 – Amplitude de la double transformée de Fourier $S_{2F}(\omega_1, \omega_2)$ du signal $S_{2F}(\tau_1, \tau_2)$ détecté à $2F$ dans QW1568.

même intensité. L'introduction d'un miroir dichroïque sur l'un des bras de l'interféromètre visible (τ_2) pour les développements expérimentaux liés à la figure 2.38 distord cependant suffisamment la phase spectrale et le spectre de E_2 pour expliquer que le sommet du pic B(A') se situe à environ 60% de la hauteur du pic A(B').

Conclusion et perspectives

La fonction de réponse impulsionnelle d'un système physique, donnée dans le domaine optique par la mesure d'un spectre d'absorption ou d'émission, ne rend compte que de façon incomplète des propriétés physiques du système étudié. Ces données unidimensionnelles, correspondant à la réponse linéaire du système, ne permettent donc pas de déduire autant d'informations que possible sur les processus microscopiques à l'œuvre dans l'échantillon.

Au contraire, un spectre multidimensionnel, fonction de n variables spectrales, décrit complètement la réponse non-linéaire d'ordre n du système (excité en régime perturbatif). Cette carte à n dimensions permet de lever les ambiguïtés du spectre unidimensionnel. Elle est obtenue par spectroscopie multidimensionnelle dans le domaine optique ou, originellement et pour l'étude de systèmes de spins, par résonance magnétique nucléaire à plusieurs dimensions spectrales.

Ce travail présente une implémentation de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge par transformée de Fourier. Il a conduit à une première mesure de la dépendance spectrale complète d'une réponse non-linéaire du deuxième ordre pour un processus de différence de fréquences. Une telle mesure de la réponse effective du deuxième ordre $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ d'un émetteur non-centrosymétrique a été effectuée par la mesure cohérente du champ infrarouge émis suite à l'excitation de l'échantillon non-centrosymétrique par une séquence de deux impulsions parfaitement verrouillées en phase.

L'obtention de ces premières cartes de réponse non-linéaire repose sur l'élaboration d'une électronique de comptage pilotable par le programme d'acquisition et permettant le contrôle du délai entre les impulsions visibles excitatrices. La parfaite calibration des axes temporels (c'est-à-dire des interféromètres du montage expérimental) est en effet cruciale pour la caractérisation de réponses non-linéaires. Des délais temporels bien maîtrisés garantissent la précision des transformées de Fourier et donc celle des cartes de réponse non linéaire à plusieurs dimensions spectrales obtenues. Un mauvais contrôle de ces délais conduit facilement à un signal déformé ou noyé dans le bruit de termes parasites. L'électronique de comptage, combinée à un système d'asservissement amélioré, permet de réaliser des expériences d'interférométrie temporelle d'une exceptionnelle précision (quelques 10^{-2} fs) sur la partie visible du montage expérimental. Dans la version la plus récente du montage expérimental, un système entièrement numérique d'asservissement réalise des délais arbitraires ce qui autorise un échantillonnage optimal du signal.

Le verrouillage de phase des impulsions excitatrices a été également mis à profit pour réaliser la mise en forme indirecte d'impulsions infrarouges sur une bande spectrale inédite.

Cette démonstration a été obtenue par redressement optique du battement entre deux impulsions visibles à dérive de fréquence décalées temporellement.

Les domaines de longueur d'onde et l'ordre de non-linéarité explorés par la spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge sont particulièrement intéressants pour l'étude de molécules orientées, d'interfaces, de cristaux non-linéaires ou de nanostructures de semi-conducteurs dont l'émission infrarouge est mal comprise et recèle une grande richesse d'informations. Toutefois, l'extension de notre technique à ces systèmes plus complexes a nécessité d'importants développements expérimentaux pour le contrôle et la stabilisation des délais interférométriques et l'isolement du signal utile. Nous avons démontré, en mesurant la réponse visible-infrarouge d'une structure à puits quantiques asymétriques, que notre technique bidimensionnelle visible-infrarouge est applicable à un échantillon non-centrosymétrique quelconque. La réponse mesurée dans un structure à puits quantiques permet une observation directe de la construction d'une relation de fermeture des états de valence.

Les développements expérimentaux détaillés dans ce travail (montage portable, contrôle tout numérique des délais et verrouillages de phase, détection auto-référencée, cales piézo-électriques longue course substituées au moteur pas-à-pas) sont applicables à toutes les expériences de spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier et à de nombreuses expériences de spectroscopie optique utilisant des séquences d'impulsions pour l'excitation d'un échantillon ou la détection du champ signal. La réalisation d'un montage compact de contrôle numérique d'une séquence de trois impulsions semble à l'heure actuelle la voie la plus prometteuse pour obtenir des réponses bidimensionnelles.

Nous proposons un montage *Chideuportatif*, portable et polyvalent, qui permettrait par ailleurs d'élucider l'émission non-linéaire de plusieurs systèmes étudiés au laboratoire. Son adaptation sur des sources différentes devrait conduire à des expériences tridimensionnelles (écho de photons) utilisant des impulsions infrarouges intenses, des expériences bidimensionnelles visible-infrarouge à résonance, des expériences de polarisation perturbée auto-référencées ...

Annexe A

Autocorrélation interférométrique par différence de fréquences

A.1 Calcul général

Dans une corrélation croisée du second ordre entre deux champs visibles (de fréquence centrale ω_0) $E_0(t)$ et $E_1(t)$, en supposant une réponse non-linéaire du second ordre $\Xi^{(2)}$ constante dans le domaine spectral (réponse instantanée et propagation négligée), le signal est proportionnel à :

$$G_{\text{total}}(T) = \int dt [\{\mathcal{E}_0(t+T) + \mathcal{E}_0^*(t+T) + \mathcal{E}_1(t) + \mathcal{E}_1^*(t)\}^2] \quad (\text{A.1})$$

où les carrés sont dus d'une part à l'effet non-linéaire du second ordre ($\{\dots\}^2$), d'autre part au détecteur intensimétrique intégrateur ($\int dt [\dots]^2$).

Dans le cas d'une autocorrélation interférométrique par différence de fréquences, on utilise un détecteur infrarouge et les seuls termes détectés de l'équation A.1 seront donc ceux qui se situent autour de la fréquence nulle. Le terme détecté est donc :

$$G(T) = \int dt [\mathcal{E}_0(t+T) \cdot \mathcal{E}_0^*(t+T) + \mathcal{E}_1(t) \cdot \mathcal{E}_1^*(t) + 2\text{Re}[\mathcal{E}_0^*(t+T) \cdot \mathcal{E}_1(t)]]^2 \quad (\text{A.2})$$

Intéressons-nous maintenant aux variations du signal $G(T)$ par rapport au délai T entre E_0 et E_1 . Le carré de l'équation A.2 se décompose en 9 termes représentés dans un tableau :

| <i>oscille (par rapport à T) à</i> | $\mathcal{E}_0(t+T) \cdot \mathcal{E}_0^*(t+T)$ | $\mathcal{E}_1(t) \cdot \mathcal{E}_1^*(t)$ | $2\text{Re}[\mathcal{E}_0^*(t+T) \cdot \mathcal{E}_1(t)]$ |
|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | ω_0 |
| $\mathcal{E}_0(t+T) \cdot \mathcal{E}_0^*(t+T)$ | (1) | (1') | (2) |
| $\mathcal{E}_1(t) \cdot \mathcal{E}_1^*(t)$ | (1') | (1) | (2) |
| $2\text{Re}[\mathcal{E}_0^*(t+T) \cdot \mathcal{E}_1(t)]$ | (2) | (2) | (3) |

Analysons les caractéristiques spectrales de ces produits :

- Les termes (1) et (1') sont centrés autour de la fréquence nulle. Les termes de type (1) sont indépendants de T et correspondent à la puissance moyenne infrarouge engendrée par $E_0(t+T)$ et $E_1(t)$. (1') est la corrélation croisée des deux champs infrarouges.
- Les termes (2) oscillent à la fréquence ω_0 .
- Le terme (3), corrélation intensimétrique entre les deux champs visibles, est constitué
 - de deux composantes qui oscillent à la fréquence $2\omega_0$: $\mathcal{E}^*_0 \cdot \mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}^*_0 \cdot \mathcal{E}_1$ et son complexe conjugué
 - et d'une composante à la fréquence nulle $\mathcal{E}^*_0 \cdot \mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}_0 \cdot \mathcal{E}^*_1$, identique à son complexe conjugué. Cette composante est égale au terme (1').

Comme pour une autocorrélation par somme de fréquences, le contraste théorique est de 1 à 8.

A.2 Applications

A.2.1 $E_0(t+T)$ et $E_1(t)$ sont deux répliques du même champ.

La section 2.2.4 présente une expérience d'autocorrélation par différence de fréquences dans GaAs pour démontrer la fiabilité du système d'asservissement et de contrôle de l'interféromètre visible τ_2 . Remarquons par ailleurs que la courbe obtenue est la projection sur l'axe visible ω_2 de la carte à deux dimensions spectrales $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ obtenue par une expérience de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge.

A.2.2 Application à la mesure de l'amplitude de $\Xi^{(2)}$

Le calcul général de A.1 est utile pour démontrer le principe d'une mesure auto-référencée du module d'une carte de $\Xi^{(2)}$ au moyen d'une séquence de trois impulsions colinéaires en 3.2.5 page 143.

Annexe B

Échantillonnage

B.1 Nyquist ?

Comme représenté figure B.1, l'échantillonnage d'un signal temporel $S(t)$ avec un pas $\Delta\tau$ correspond dans le domaine spectral à la convolution du signal $S(\omega)$, transformé de Fourier de $S(t)$, avec une peigne de Dirac $\Pi(\omega)$, transformé de Fourier du peigne de Dirac $\Pi(t)$ qui modélise l'échantillonnage.

$$S(t)\Pi(t) \xrightarrow{\mathcal{F}_t} S(\omega) \otimes \Pi(\omega). \quad (\text{B.1})$$

$\Pi(t)$ est un peigne de Dirac de période $\Delta\tau$ et $\Pi(\omega)$ sa transformée de Fourier de période

$$\Omega_{\text{éch}} = \frac{2\pi}{\Delta\tau}. \quad (\text{B.2})$$

Le critère de Nyquist assure que toute l'information sur le signal temporel sera contenue

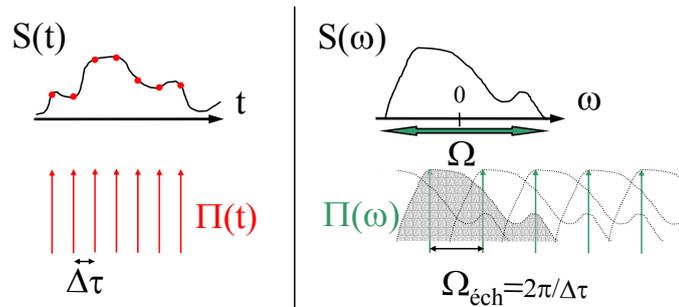


FIG. B.1 – L'échantillonnage d'un signal temporel $S(t)$ est équivalent à la convolution de sa transformée de Fourier $S(\omega)$ par un peigne de Dirac $\Pi(\omega)$.

dans une acquisition de $S(t)$ échantillonnée à mieux que

$$\Delta\tau \leq \frac{2\pi}{\Omega} \quad (\text{B.3})$$

où $\Omega = \omega_{\text{max}} - \omega_{\text{min}}$ est la largeur du support spectral de $S(\omega)$.

Ce critère est bien visible sur la figure B.1 : pour que la fonction $S(\omega)$ soit connue en entier il faut que

$$\Omega_{\text{éch}} \geq \Omega \quad (\text{B.4})$$

ce qui d'après la définition B.2 est équivalent à B.3.

Une dernière façon d'énoncer ce critère pour un signal oscillant $S_{\omega_0}(t)$ à la fréquence caractéristique ω_0 (période T_0) est de dire qu'il faut échantillonner le signal en mesurant au moins deux points par frange. Le support spectral Ω de $S_{\omega_0}(\omega)$ (composé de deux pics à $\pm\omega_0$) vaut en effet $\Omega = 2\omega_0$. L'équation B.3 s'écrit alors $\Delta\tau \leq \frac{\pi}{\omega_0} = \frac{T_0}{2}$ soit «deux points par frange». Cette annexe vise à expliquer que cette dernière formulation du critère de Nyquist est restrictive pour les signaux optiques que nous échantillonsons. Dans notre cas en effet le signal $S(t)$, par exemple un interférogramme temporel, est tel que le support spectral, fini, de $S(\omega)$ est

- loin de la fréquence nulle ;
- centré autour d'une fréquence ω_0 assez bien connue ;

Nous montrons finalement comment choisir judicieusement une fréquence d'échantillonnage dans ce cas que nous baptisons de cas *optique*.

B.2 Critère de Nyquist pour $S(\omega)$ optique

Pour un signal dont le support spectral est schématisé figure B.2, l'examen des répliques

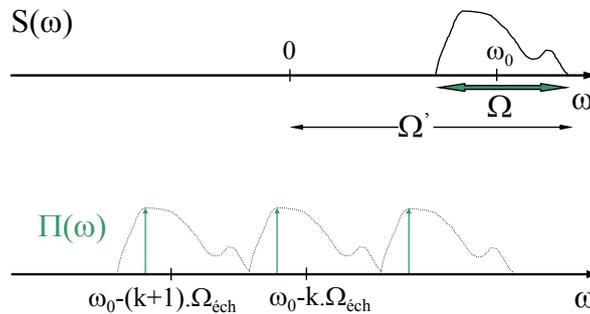


FIG. B.2 – *Signal tournant* : Pour un signal dont le support spectral est loin de la fréquence nulle, il n'est pas nécessaire de choisir $\Omega_{\text{éch}} \geq \Omega'$ comme le prescrit l'équation B.4.

de la transformée de Fourier du signal temporel échantillonné fournit immédiatement un critère de Nyquist assoupli : pour peu que ω_0 soit préalablement connu à mieux que $\Omega_{\text{éch}}$ près, il suffira de choisir $\Omega_{\text{éch}} \geq \Omega$ et non $\Omega_{\text{éch}} \geq \Omega'$ comme le prescrirait une application systématique de l'équation B.4. La transformée de Fourier du signal expérimental se trouvera alors confinée à une fenêtre spectrale de largeur $\Omega_{\text{éch}}$ et le signal $S(\omega)$ observé sera une réplique à une fréquence $\omega_0 - k \times \Omega_{\text{éch}}$ du signal réel. La reconstruction du véritable signal est une translation de la réplique au bon emplacement ω_0 qui ne pose aucune difficulté puisque

ω_0 est connue à mieux que $\Omega_{\text{éch}}$ près. La figure 2.3 a été construite de cette façon. Un exemple d'une reconstruction un peu plus complexe pour un signal d'autocorrélation par différence de fréquences se trouve dans le corps du texte en 2.2.4.

Le signal temporel détecté par une expérience de physique est en général réel donc sa transformée de Fourier ressemble plus au cas représenté figure B.3. Dans ce cas, le signal $S(\omega)$ aux fréquences négatives est symétrique du signal aux fréquences positives. Dans ce

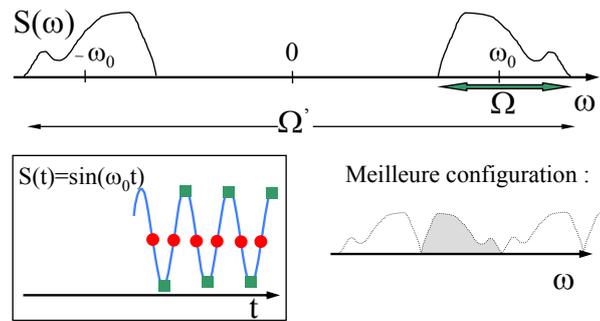


FIG. B.3 – Représentation dans le domaine spectral d'un signal temporel réel.

cas et pour conserver toute l'information sur le signal échantillonné, il faut prendre garde non seulement à ce que les répliques du signal autour de ω_0 ne se chevauchent pas, mais encore qu'elles n'aient pas d'intersection avec les répliques du pic centré autour de $-\omega_0$.

Par exemple, l'encadré de la figure B.3 montre qu'un échantillonnage à «deux points par frange» ($\Omega_{\text{éch}} = 2\omega_0$) peut aboutir à un signal échantillonné (représenté par des \bullet) nul alors que le signal réel ne l'est pas. Dans ce cas le signal aux fréquences négatives a interféré destructivement avec le signal aux fréquences positives. La figure B.3 présente finalement la configuration obtenue dans le domaine spectral lorsque le signal (dont la fréquence centrale est connue à mieux que $\Omega_{\text{éch}}$) est échantillonné de façon optimale. Le critère de Nyquist assoupli s'écrit dans le cas représenté figure B.3 d'un signal réel

$$\Omega_{\text{éch}} \geq 2\Omega. \quad (\text{B.5})$$

Le critère de l'équation B.5 ne suffit pas à éviter tout recouvrement entre les parties aux fréquences positives et les parties aux fréquences négatives de $S(\omega)$. Un tel recouvrement est impossible si il n'existe aucun entier relatif k tel que

$$|k \times \Omega_{\text{éch}} - \omega_0| < \frac{\Omega}{2}. \quad (\text{B.6})$$

Alternativement, l'équation B.6 se lit «il ne faut mettre aucune fréquence du spectre à 0». Cette remarque conduit finalement à l'échelle B.4 des valeurs permises et interdites (en gras) pour $\Omega_{\text{éch}}$ c'est-à-dire pour le pas d'échantillonnage $\Delta\tau$.

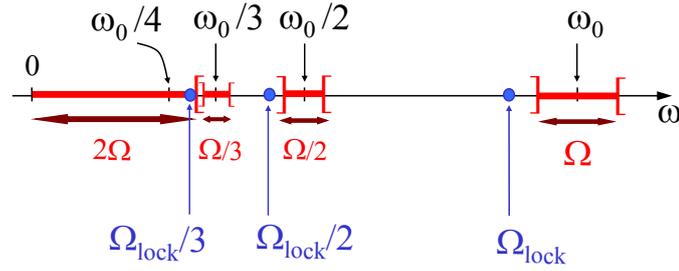


FIG. B.4 – Choix de $\Omega_{\text{éch}}$: Valeurs interdites (en trait gras, bornes exclues) et permises de la fréquence d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}}$. Les points représentent les valeurs autorisées par les modalités expérimentales : voir paragraphe **Expérimentalement**.

Expérimentalement, le peigne de Dirac $\Pi(t)$ de l'équation B.1 est obtenu en balayant un délai τ par pas $\Delta\tau$ qui sont des multiples d'un pas $\Delta\tau_{\text{min}}$ qui permet de définir

$$\Omega_{\text{lock}} = \frac{2\pi}{\Delta\tau_{\text{min}}}. \quad (\text{B.7})$$

Les fréquences $\Omega_{\text{éch}}$ effectivement accessibles sont les fréquences

$$\Omega_{\text{éch}} = \frac{\Omega_{\text{lock}}}{k_\tau}, k_\tau \in \mathbf{N}. \quad (\text{B.8})$$

- Pour le cas d'un délai balayé par un moteur pas-à-pas, le plus petit pas accessible est le pas moteur. D'où il vient $\Omega_{\text{lock}} = \Omega_{\text{MPP}} = 1500$ THz pour un moteur de pas $\Delta\tau_{\text{min}} = 0.1 \mu\text{m}$ et $\Omega_{\text{MPP}} = 150$ THz pour un moteur de pas $\Delta\tau_{\text{min}} = 1 \mu\text{m}$.
- Pour un délai asservi par la procédure décrite section 2.2 et utilisant les franges temporelles d'un laser continu Ω_{lock} est la fréquence du laser continu pour un asservissement à la frange soit $\Omega_{\text{lock}} = 450$ THz pour une diode 670 nm et $\Omega_{\text{lock}} = 475$ THz pour un laser He-Ne. Pour un asservissement à la demi-frange, il faut doubler ces valeurs.

Nous obtenons finalement le diagramme complet de la figure B.4 pour le choix de $\Omega_{\text{éch}}$ ($\Delta\tau$) : il faut choisir un point (fréquence accessible expérimentalement) hors d'une zone en gras (où l'information spectrale n'est pas brouillée par des superpositions de répliques). Incidemment cette procédure nous apprend qu'un signal échantillonné en utilisant la technique de la figure 2.15 (à une fréquence $\Omega_{\text{lock}} = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ à l'intérieur du spectre de largeur Ω centré à ω_0) ne peut jamais être correctement échantillonné (les points accessibles $\frac{\Omega_{\text{lock}}}{k}$ sont systématiquement dans une zone interdite).

Contrôle numérique du délai et échantillonnage optimal La figure B.3 met en évidence l'existence d'un taux d'échantillonnage $\Omega_{\text{éch}}$ optimal Ω_{optimal} permettant de faire l'acquisition de toute l'information en un minimum de points expérimentaux. Ω_{optimal} est en fait la plus petite des fréquences dans les zones permises de la figure B.4. Expérimentalement,

les valeurs de $\Omega_{\text{éch}}$ accessibles sont données par l'équation B.8 et dépendent de $\Delta\tau_{\text{min}}$, le plus petit pas d'échantillonnage accessible. Comme nous le résumons figure B.5 :

- Dans le cas d'un délai balayé par un moteur pas-à-pas ou de l'utilisation d'une cale piézoélectrique et d'un asservissement analogique (section 2.2), la valeur de $\Delta\tau_{\text{min}}$ est fixée par construction et donc $\Omega_{\text{éch}}$ ne peut être ajustée à Ω_{optimal} . L'asservissement analogique impose en effet des délais τ qui soient des positions d'équilibre stables sur le système de franges Q_1 ou Q_2 sur lequel on asservit (voir par exemple la figure 2.17). Ces positions sont séparées d'un nombre entier de franges dans le cas d'un asservissement à la frange¹. Dans le plan de Fresnel un seul point du cercle repéré par un angle $\alpha = 0$ (asservissement sur Q_2) ou $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (asservissement sur Q_1) est finalement accessible.
- Un asservissement numérique tel que celui discuté (section 2.4) présente en revanche l'avantage d'un choix arbitraire de $\Omega_{\text{éch}}$. Tous les points du cercle dans le plan de Fresnel sont accessibles et stables puisque la position de PZT dépend cette fois d'une tension V calculée par le DSP. Les délais τ vérifiant $\Omega_{\text{optimal}} \cdot \tau = 2\pi \cdot n^2$ c'est-à-dire les délais permettant un échantillonnage optimal du signal sont donc ainsi réalisables expérimentalement.

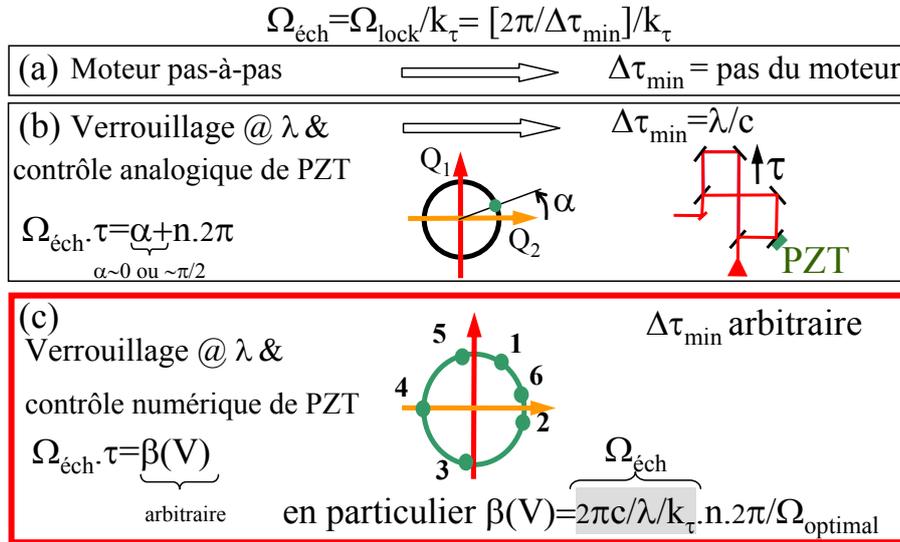


FIG. B.5 – Taux d'échantillonnage accessibles par un moteur pas-à-pas (a), un asservissement analogique utilisant une cale piézoélectrique (PZT) et des systèmes de franges temporelles Q_1 ou Q_2 obtenus grâce à un laser continu de longueur d'onde λ (b), un asservissement numérique de PZT utilisant Q_1 ou Q_2 (c). Seul un contrôle numérique du délai permet d'échantillonner au taux optimal Ω_{optimal} . NB: le cas central est donné pour un asservissement à la frange.

1. et d'un nombre demi-entier de franges pour un asservissement à la demi-frange.

2. n prenant par exemple toutes les valeurs entières entre -2^k et $2^k + 1$ pour une acquisition de 2^{k+1} destinée à subir un transformée de Fourier

B.3 Choix expérimental et simulation

Les pics de la double transformée de Fourier du signal expérimental d'une expérience bidimensionnelle visible-infrarouge dont on saurait isoler le terme croisé (voir section 2.5) sont représentés par des rectangles sur la figure B.6 (voir figure 3.18). Pour cette expérience,

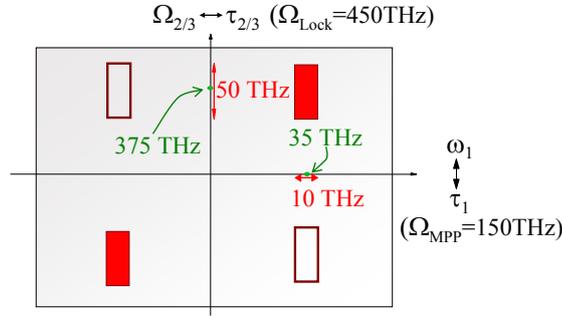


FIG. B.6 – Schéma de la position des pics du signal de l'expérience bidimensionnelle présentée dans 3.2. Rectangle plein : pics restants dans le cas d'une émission à l'accord de phase par un cristal uniaxe négatif.

- l'axe $\omega_2 \leftrightarrow \tau_2$ est asservi avec une diode laser à 670 nm d'où $\Omega_{\text{lock}} = 450$ THz le long de cet axe.
- L'axe $\omega_1 \leftrightarrow \tau_1$ est balayé grâce à un moteur pas-à-pas : $\Omega_{\text{MPP}} = 150$ THz le long de cet axe.

Commentons un choix de $\Delta\tau_2$.

Les fréquences d'échantillonnage accessibles sont

| $\Omega_{\text{éch}} = \frac{\Omega_{\text{lock}}}{k_{\tau_2}}$ | $k_{\tau_2} = \frac{\Delta\tau_2}{\Delta\tau_{2\text{min}}}$ | statut |
|---|--|--|
| 450 THz | 1 | permise |
| 225 THz | 2 | permise |
| 150 THz | 3 | permise |
| 112.5 THz | 4 | permise |
| 90 THz | 5 | dans la zone interdite centrée en $\omega_0/4$ |
| 75 THz | 6 | dans la zone interdite centrée en $\omega_0/5$ |
| 64.3 THz | 7 | dans la zone interdite centrée en $\omega_0/6$ |
| 56.25 THz | 8 | dans la zone interdite centrée en $\omega_0/7$ |
| 50 THz | 9 | interdite par Nyquist |
| ... | ≥ 9 | interdites par Nyquist |

La plus grande fenêtre spectrale compatible avec des données correctement échantillonnées sera finalement obtenue pour $\Delta\tau_2 = 4 \times \Delta\tau_{2\text{min}}$.

Accord de phase Les remarques qui précèdent, et en particulier le diagramme de la figure B.4, sont à nuancer dans le cas d'un signal multidimensionnel. Dans des cas particuliers, les

pics aux fréquences positives (ω_0) et négatives ($-\omega_0$) peuvent en effet se trouver distincts, alors qu'ils seraient confondus suivant le critère B.6, valable pour un signal unidimensionnel.

Dans le cas d'un cristal uniaxe négatif à l'accord de phase, seuls les pics de la figure B.6 représentés par des rectangles pleins subsistent (voir aussi la figure 3.22 et le texte qui l'accompagne). Les résultats expérimentaux de la figure B.7 démontrent que dans ce cas, des fréquences comme $\Omega_{\text{éch}}=56.25$ THz, interdites dans le cas général, permettent encore un bon échantillonnage du signal dans ce cas particulier où seule la portion $\omega_3 > \omega_2$ de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ contribue de façon non-négligeable à l'émission non-linéaire.

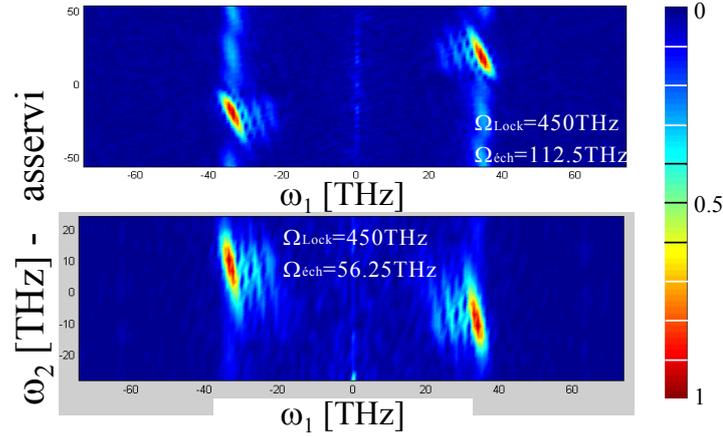


FIG. B.7 – Résultats expérimentaux obtenus comme décrit en 3.2. L'axe ω_2 est asservi avec une diode laser à 670 nm.

Simulations et calculs Signalons pour conclure que l'implémentation d'un échantillonnage temporel combiné à des phases verrouillées et de calculs dans un référentiel tournant³ dans une simulation telle que celle de la figure B.8 nécessite un peu de soin.

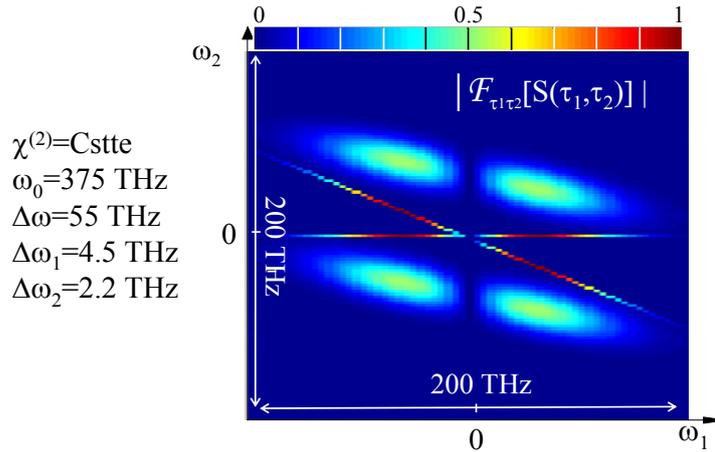


FIG. B.8 – Simulations de l'équation 3.19 pour les paramètres indiqués.

3. pour diminuer le temps de calcul

Les simulations sont en effet par nature «échantillonnées» (on calcule sur un certain nombre de points), il faut que ces points soient bien choisis pour permettre la simulation de l'échantillonnage expérimental voulu, avec une phase verouillée à une valeur réaliste.

Annexe C

De l'utilisation de systèmes de mise en forme d'impulsions pour la spectroscopie multidimensionnelle

Cette annexe propose une incursion du côté des dispositifs de mise en forme d'impulsions, en lien avec la section 3.1 et comme alternative possible aux séquences d'impulsions obtenues par les montages optiques de plus en plus sophistiqués décrits dans la section 2.2.

La **section C.1**, qui complète la section 3.1, présente un tour d'horizon des dispositifs existants dans le domaine visible. La section **C.2** étudie les avantages et les difficultés de l'utilisation d'un dispositif de mise en forme d'impulsions pour la spectroscopie multidimensionnelle. Nous exposons enfin dans la section **C.3** les points délicats à prendre en compte pour le dispositif qui nous a paru le plus adapté, le Dazzler [136].

C.1 Avantages et limitations des techniques classiques de mise en forme d'impulsions dans le domaine visible

Nous présentons brièvement ici différentes techniques de façonnage programmable d'impulsions dans le domaine visible. Les dispositifs statiques (étireur, compresseur, matériau dispersif, masque de phase), qui modifient la forme de l'impulsion suivant un petit nombre de paramètres seulement, sont donc exclus de la discussion.

La mise en forme d'impulsions, outre ses applications aux contrôles cohérent et optimal, est utile à la recompression d'impulsions visibles dans les systèmes d'amplification à dérive de fréquence (CPA). L'utilisation de systèmes programmables en sortie de la source permet en effet la compensation voire la pré-compensation fine des phénomènes de dispersion induits par la propagation, l'amplification, l'étirement et la compensation grossière de l'étirement par un système symétrique de l'étireur [136, 137]. A cause de ces applications, les techniques de mise en forme du visible sont très développées et variées. La plupart utilisent une ligne à dispersion nulle (figure C.1) pour manipuler les fréquences étalées (spatialement dispersées) dans le plan de Fourier.

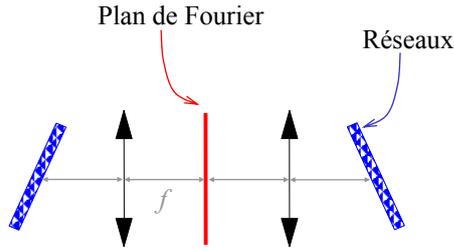


FIG. C.1 – Schéma d'une ligne à dispersion nulle. f est la distance focale de la lentille.

Il est en effet possible de placer dans ce plan un modulateur spatial de phase et/ou d'amplitude programmable qui peut être une cellule à cristaux liquides adressée électriquement [138–140] ou optiquement [141], un miroir déformable [142], ou un élément diffractant tel qu'un cristal acousto-optique [143, 144] ou un hologramme [145, 146].

Tous ces systèmes ont l'inconvénient de coupler les variables spatiales et spectrales [88, 147]. Les systèmes diffractifs posent en outre le problème de l'efficacité du faisceau diffracté. Enfin, la pixélisation et le repliement imparfait de la phase spectrale de certains modulateurs [138–140] conduit à des signaux parasites fâcheux [88, 148] alors que le déphasage total et continu (cristaux liquides adressés optiquement) ou la résolution spatiale (miroirs déformables) réalisables sur les modulateurs non-pixélisés restent limités.

On peut par ailleurs mettre les impulsions en forme «en ligne» (sans recours au plan de Fourier). C'est ce qui est proposé avec l'utilisation d'hologrammes [149] et a été démontré avec le Dazzler [150] (figure C.2). Ce dernier système paraît tout-à-fait prometteur, le profil des impulsions qui en sont issues n'est cependant pas encore parfaitement calibré [103].

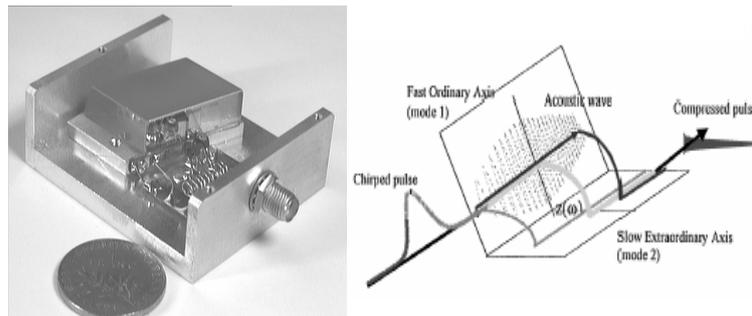


FIG. C.2 – D'après [136], les composantes spectrales de l'impulsion à mettre en forme (ici une impulsion «chirpée») sont diffractées chacune à leur tour (lorsqu'il y a accord de phase) dans un cristal acousto-optique dans lequel on inscrit un réseau d'indices au moyen d'une onde acoustique programmable. L'impulsion de sortie (ici comprimée) est mise en forme et polarisée suivant l'axe lent du cristal.

C.2 Intérêt pour la spectroscopie multidimensionnelle

Dans le cadre des expériences de mise en forme d'impulsions dans l'infrarouge moyen (section 3.1), nous avons étudié la possibilité de placer un Dazzler en sortie de notre oscillateur. L'utilisation d'un dispositif de mise en forme d'impulsions (*pulse shaper*) serait en outre tout-à-fait indiquée et commode pour nos expériences de spectroscopie multidimensionnelle. Un tel dispositif permet en effet de générer facilement des séquences d'impulsions verrouillées en phase dont l'obtention par des techniques interférométriques est assez délicate (2.2.2). Les délais entre les séquences d'impulsions seraient ainsi parfaitement contrôlés. Par ailleurs, la vitesse de programmation du Dazzler (~ 15 kHz) permettrait de faire des acquisitions beaucoup moins longues et donc d'améliorer le rapport signal à bruit.

L'intérêt de telles séquences d'impulsions, colinéaires par construction, est un peu moins évident dans notre cas, où le champ signal émis par une expérience de spectroscopie multidimensionnelle est dans l'infrarouge. Dans ce dernier cas en effet, une impulsion infrarouge E_{ref} , générée dans un échantillon de référence, est nécessaire pour la mesure du champ signal par interférométrie temporelle (2.1.2) ou spectrale [21]. E_{ref} ne peut provenir que d'une impulsion visible extraite du faisceau visible avant le dispositif de mise en forme et pourtant le contrôle du délai entre le champ signal et E_{ref} est crucial (2.2.5). Un dispositif de mise en forme d'impulsions reste néanmoins très utile pour la génération de la séquence d'impulsions excitatrices.

La mesure auto-référencée à trois impulsions proposée en 3.2.5 permet néanmoins de s'affranchir de cet inconvénient dans le cas d'un champ signal engendré par somme de fréquences. Nous avons en effet montré qu'une séquence de trois impulsions visibles colinéaires permet dans ce cas de déterminer au moins le module de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$. Si de plus l'émission unidimensionnelle de l'échantillon étudié est mesurée complètement de façon indépendante, la carte complexe complète de $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ est accessible.

C.3 Comment mettre un Dazzler sur un oscillateur ?

L'utilisation du Dazzler en sortie d'un oscillateur pose plusieurs problèmes :

1. **Cadence** : La diffraction des impulsions à mettre en forme sur le réseau d'indices créé par l'onde acoustique dans le cristal acousto-optique du Dazzler ne s'effectue correctement que si l'onde acoustique est tout entière dans le cristal au moment de la diffraction. Les impulsions diffractées alors que l'onde acoustique est en train d'entrer ou de sortir du cristal ne sont pas correctement mises en forme. Pour un système basse cadence, l'onde acoustique peut-être synchronisée avec les impulsions laser à mettre en forme. Cette synchronisation est malheureusement limitée à quelques dizaines de kHz.
 - D'une part une nouvelle impulsion visible ne peut être diffractée que lorsque l'onde acoustique a fini de se propager dans le cristal dont la longueur détermine la résolution spectrale du dispositif. Dans le système actuel ce temps de propagation est de l'ordre de $10 \mu\text{s}$.

- D'autre part, la puissance acoustique nécessaire à une diffraction efficace endommage le cristal à haute fréquence (≈ 20 kHz). Ces cadences sont évidemment largement insuffisantes pour un oscillateur, dont le taux de répétition est de l'ordre de 100 MHz.

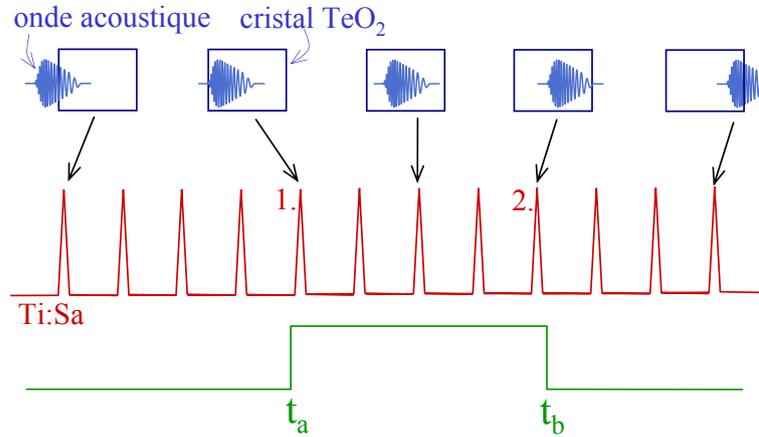


FIG. C.3 – Sélection, entre t_a et t_b , des impulsions correctement mises en forme en sortie d'un oscillateur.

Comme le montre la figure C.3, il faut donc sélectionner les impulsions pour lesquelles toute l'onde acoustique est dans le cristal. Cette sélection des impulsions correctement mises en forme est envisageable de deux façons :

- En aval du Dazzler, en utilisant une électronique de type échantillonneur-bloqueur (*boxcar*) sur la détection qui intègre le signal uniquement entre t_a et t_b ;
 - En amont du Dazzler, en modulant mécaniquement le faisceau issu de l'oscillateur. Nous avons testé un modulateur acousto-optique dont l'efficacité ne nous a pas paru suffisante et qui introduit par ailleurs une dispersion très importante sur le faisceau femtoseconde diffracté (voir point 2). Ces essais nous ont néanmoins permis de déterminer les caractéristiques optimales d'un hacheur mécanique «fait maison». Pour réaliser des séquences telles que nous les avons déterminées ($t_b - t_a = 10 \mu\text{s}$ suivies de $50 \mu\text{s}$ où le train d'impulsions est masqué), la roue de ce hacheur synchronisable devra être percée de 120 fenêtres de $400 \mu\text{m}$ espacées de $5 \times 400 \mu\text{m}$ et être placée sur un moteur tournant à 10000 tours par minute.
2. **Dispersion** : Le Dazzler comporte un cristal de TeO₂ et peut tout juste compenser la dispersion qu'il introduit. Pour utiliser les impulsions visibles mises en forme pour la génération d'infrarouge par redressement optique, il peut se révéler nécessaire d'introduire une paire de réseaux dans notre montage.
 3. **Largeur spectrale** : La largeur spectrale de l'impulsion à mettre en forme implique que l'amplificateur électronique à l'origine de l'onde acoustique doit être capable de travailler sur une bande également large. Ce point ne pose pas de problème pour notre oscillateur 16 fs, le système actuel atteint néanmoins ses limites pour des impulsions plus brèves.

4. **Glissement temporel de la séquence d'impulsions** Comparons la position de l'onde acoustique dans le cristal pour la diffraction des impulsions visibles mises en forme à t_a^+ et t_b^- notées respectivement 1. et 2. figure C.3. Dans le premier cas l'impulsion visible sera diffractée suivant l'axe extraordinaire (indice n_e) à l'entrée du cristal (voir figure C.2), dans le deuxième elle se propagera polarisée suivant l'axe ordinaire (indice n_o) sur presque toute la longueur L du cristal avant d'être diffractée. La différence de phase spectrale $\Delta\varphi(\omega)$ résultante entre ces deux impulsions extrêmes équivaut à la traversée d'une lame d'épaisseur $\sim L$ et d'indice $n_e - n_o$. Il en résulte deux effets :

- A cause des termes en $\Delta\varphi^{(n)}$, $n \geq 2$ du développement de $\Delta\varphi(\omega)$, chaque impulsion mise en forme entre t_a et t_b aura une dispersion légèrement différente.
- A cause du délai de groupe $\Delta\varphi'$, les temps d'arrivée de ces impulsions seront différents. Ce glissement temporel est de l'ordre de la picoseconde entre les deux impulsions extrêmes 1. et 2.

Dans le cas d'une expérience de spectroscopie multidimensionnelle où chaque impulsion visible est façonnée en une séquence d'impulsions excitatrices, la mesure du champ signal (i.e. le délai τ_1) doit tenir compte de ce glissement temporel. Ceci peut être réalisé soit en amont du Dazzler à l'aide d'une cale piézoélectrique compensant ce glissement temporel, soit en aval à l'aide d'une acquisition résolue en temps. Cette dernière approche présenterait le bénéfice supplémentaire de produire un décalage rapide du délai τ_1 entre l'impulsion de référence et la séquence de deux impulsions produite par le Dazzler.

Bibliographie

- [1] J. JEENER, Ampère International Summer School II *Basko Polje, Yougoslavie*, 1971.
- [2] W. AUE, E. BARTHOLDI, et R. ERNST, Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance, *Journal of Chemical Physics* **64**, 2229 (1976).
- [3] L. LEPETIT et M. JOFFRE, Two-dimensional nonlinear optics using Fourier-transform spectral interferometry, *Optics Letters* **21**, 564 (1996).
- [4] D. H. AUSTON, K. P. CHEUNG, J. A. VALDMANIS, et D. A. KLEINMAN, Cherenkov Radiation from Femtosecond Optical Pulses in Electro-Optic Media, *Physical Review Letters* **53**, 1555 (1984).
- [5] P. PLANKEN, M. NUSS, I. BRENER, K. GOSSEN, M. LUO, L. CHUANG, et L. PFEIFFER, Terahertz emission in single quantum wells after coherent optical excitation of light hole and heavy hole excitation, *Physical Review Letters* **69**, 3800 (1992).
- [6] R. ERNST, G. BODENHAUSEN, et A. WOKAUN, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford U. Press, 1997.
- [7] A. BONVALET, Spectroscopie infrarouge femtoseconde : Etude, Développement et Applications, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1997.
- [8] L. LEPETIT, Optique non-linéaire à deux dimensions spectrales, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1997.
- [9] Y. TANIMURA et S. MUKAMEL, Two-dimensional femtosecond vibrational spectroscopy of liquids, *Journal of Chemical Physics* **99**, 9496 (1993).
- [10] P. BUTCHER et D. COTTER, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge studies in modern optics, Cambridge University Press, 1990.
- [11] S. MUKAMEL, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, 1995.
- [12] L. LEPETIT et M. JOFFRE, Two-dimensional nonlinear optics spectroscopy : simulations and experimental demonstration, *J. of non lin. Opt. Phys.* **5**, 465 (1996).
- [13] J. D. HYBL, A. A. FERRO, et D. M. JONAS, Two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **115**, 6606 (2001).
- [14] V. DMITRIEV, G. GURZADYAN, et D. NIKOGOSYAN, *Handbook of nonlinear optical crystals*, 64, Springer series in optical sciences, Springer Verlag, 1991.
- [15] J.-L. OUDAR et D. S. CHEMLA, Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment, *Journal of Chemical Physics* **66**, 2664 (1977).
- [16] M. LABUDA et J. WRIGHT, Measurement of Vibrationally Resonant $\chi^{(3)}$ and the Feasibility of New Vibrational Spectroscopies, *Physical Review Letters* **79**, 2446 (1997).

- [17] M. LABUDA et J. WRIGHT, Singly vibrationally enhanced infrared four wave mixing spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **108**, 4112 (1998).
- [18] W. ZHAO et J. C. WRIGHT, Measurement of $\chi^{(3)}$ for Doubly Vibrationally Enhanced Four Wave Mixing Spectroscopy, *Physical Review Letters* **83**, 1950 (1999).
- [19] W. ZHAO et J. WRIGHT, Doubly Vibrationally Enhanced Four Wave Mixing: The Optical Analog to 2D NMR, *Physical Review Letters* **84**, 1411 (2000).
- [20] D. M. JONAS, Two-Dimensional Femtosecond Spectroscopy, accepté à *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003.
- [21] O. GOLONZKA, M. KHALIL, N. DEMIRDÖVEN, et A. TOKMAKOFF, Vibrational anharmonicities revealed by coherent two-dimensional infrared spectroscopy, *Physical Review Letters* **86**, 2154 (2001).
- [22] L. J. KAUFMAN, D. A. BLANK, et G. R. FLEMING, Polarization selectivity in fifth-order electronically nonresonant Raman scattering from CS₂, *Journal of Chemical Physics* **114**, 2312 (2001).
- [23] M. ASPLUND, M. ZANNI, et R. HOCHSTRASSER, Two-dimensional infrared spectroscopy of peptide by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes, *PNAS* **97**, 8219 (2000).
- [24] A. W. ALBRECHT, J. D. HYBL, S. M. G. FAEDER, et D. M. JONAS, Experimental distinction between phase shifts and time delays: implications for femtosecond spectroscopy and coherent control of chemical reactions, *Journal of Chemical Physics* **111**, 10934 (1999).
- [25] C. DORRER, N. BELABAS, J.-P. LIKFORMAN, et M. JOFFRE, Spectral resolution and sampling issues in Fourier-transform spectral interferometry, *Journal of Optical Society of America B* **17**, 1795 (2000).
- [26] K. KUBARYCH, C. MILNE, S. LIN, V. ASTINOV, et R. MILLER, Diffractive optics-based six-wave mixing: heterodyne detection of the full $\chi^{(5)}$ tensor of liquid CS₂, *Journal of Chemical Physics* **116**, 2016 (2002).
- [27] D. BLANK, L. KAUFMAN, et G. FLEMING, Direct fifth-order electronically nonresonant Raman scattering from CS₂ at room temperature, *Journal of Chemical Physics* **113**, 771 (2000).
- [28] V. ASTINOV, K. KUBARYCH, C. MILNE, et R. MILLER, Diffractive optics based two-color six-wave mixing: phase contrast heterodyne detection of the fifth order Raman response of liquids, *Chemical Physics Letters* **327**, 334 (2000).
- [29] L. J. KAUFMAN, J. HEO, L. D. ZIEGLER, et G. R. FLEMING, Heterodyne-Detected Fifth-Order Nonresonant Raman Scattering from Room Temperature CS₂, *Physical Review Letters* **88**, (2002).
- [30] O. GOLONZKA, N. DEMIRDOVEN, M. KHALIL, et A. TOKMAKOFF, Separation of cascaded and direct fifth-order Raman signals using phase-sensitive intrinsic heterodyne detection, *Journal of Chemical Physics* **113**, 9893 (2000).
- [31] K. MERCHANT, D. THOMSON, et M. FAYER, Two-Dimensional Time-Frequency Ultrafast Infrared Vibrational Echo Spectroscopy, *Physical Review Letters* **86**, 3899 (2001).

- [32] P. HAMM, M. LIM, W. F. DEGRADO, et R. M. HOCHSTRASSER, Two-dimensional infrared spectroscopy of peptide by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes, *PNAS* **96**, 2036 (1999).
- [33] S. WOUTERSEN et P. HAMM, Structure Determination of Trialanine in Water Using Polarization Sensitive Two-Dimensional Vibrational Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 11316 (2000).
- [34] S. WOUTERSEN et P. HAMM, Time-resolved two-dimensional vibrational spectroscopy of a short α -helix in water, *Journal of Chemical Physics* **115**, 7737 (2001).
- [35] S. WOUTERSEN, Y. MU, G. STOCK, et P. HAMM, Subpicosecond conformational dynamics of small peptides probed by two-dimensional vibrational spectroscopy, *PNAS* **20**, 11254 (2001).
- [36] N. A. KURNIT, I. D. ABELLA, et S. R. HARTMANN, Observation of a Photon Echoes, *Physical Review Letters* **13**, 567 (1964).
- [37] I. D. ABELLA, N. A. KURNIT, et S. R. HARTMANN, Photon Echoes, *Physical Review* **141**, 391 (1966).
- [38] E. HAHN, Spin Echoes, *Physical Review* **80**, 580 (1950).
- [39] D. SPENCE, P. KEAN, et W. SIBBET, 60-fs pulse generation from a self-mode-locked Ti:Sa laser, *Optics Letters* **16**, 42 (1991).
- [40] D. THOMSON, K. MERCHANT, et M. FAYER, Two-dimensional ultrafast infrared vibrational echo studies of solute-solvent interactions and dynamics, *Journal of Chemical Physics* **115**, 317 (2001).
- [41] C. IACONIS et I. A. WALMSLEY, Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses, *IEEE J. Quant. Elec.* **35**, 501 (1999).
- [42] R. TREBINO, K. DELONG, D. FITTINGHOFF, J. SWEESTER, M. KRUMBUGEL, B. RICHMAN, et D. KANE, Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating, *Review of Scientific Instruments* **68**, 3277 (1997).
- [43] C. FROEHLI, A. LACOURT, et J. VIENOT, Notions de réponse impulsionnelle et de fonction de transfert temporelles des pupilles optiques, justifications expérimentales et applications, *J. Opt. (Paris)* **4**, 183 (1973).
- [44] J. PIASECKI, B. COLOMBEAU, M. VAMPOUILLEA, C. FROEHLI, et J. ARNAUD, Nouvelle méthode de mesure de la réponse impulsionnelle des fibres optiques, *Appl. Opt.* **19**, 3749 (1980).
- [45] L. LEPETIT et M. JOFFRE, Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy, *Journal of Optical Society of America B* **12**, 2467 (1995).
- [46] A. TOKMAKOFF, M. J. LANG, D. S. LARSEN, G. R. FLEMING, V. CHERNYAK, et S. MUKAMEL, Two-dimensional Raman Spectroscopy of vibrational interactions in liquids, *Physical Review Letters* **79**, 2702 (1997).
- [47] N. BELABAS et M. JOFFRE, Visible-infrared two-dimensional Fourier transform spectroscopy, **27**, 2043 (2002).
- [48] M. A. BELKIN, S. H. HAN, X. WEI, et Y. R. SHEN, Sum-Frequency Generation in Chiral Liquids near Electronic Resonance, *Physical Review Letters* **87**, 113001 (2001).

- [49] S. M. G. FAEDER et D. M. JONAS, Two-Dimensional Electronic Correlation and Relaxation Spectra: Theory and Model Calculations, *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 10489 (1999).
- [50] P. HAMM, M. LIM, W. F. DEGRADO, et R. M. HOCHSTRASSER, Pump/probe self heterodyned 2D spectroscopy of vibrational transitions of a small globular peptide, *Journal of Chemical Physics* **112**, 1907 (2000).
- [51] K. OKUMURA, A. TOKMAKOFF, et Y. TANIMURA, Two-dimensional line-shape analysis of photon-echo signal, *Chemical Physics Letters* **314**, 488 (1999).
- [52] A. TOKMAKOFF, Two-Dimensional Line Shapes Derived from Coherent Third-Order Nonlinear Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry* **104**, 4247 (2000).
- [53] M. KHALIL et A. TOKMAKOFF, Signatures of vibrational interactions in coherent two-dimensional infrared spectroscopy, **266**, 213 (2001).
- [54] P. HAMM, M. LIM, et R. HOCHSTRASSER, Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 6123 (1998).
- [55] A. PIRYATINSKI, S. TRETIAK, V. CHERNYAK, et S. MUKAMEL, Simulations of Two-Dimensional Femtosecond Infrared Photon-Echoes of Glycine Dipeptide, *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, 125 (2000).
- [56] M. T. ZANNI, S. GNANAKARAN, J. STENGER, et R. M. HOCHSTRASSER, Heterodyned Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Solvent-Dependent Conformations of Acetylproline-NH₂, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6520 (2001).
- [57] M. ZANNI, N.-H. GE, Y. S. KIM, et R. HOCHSTRASSER, Two-dimensional IR spectroscopy can be designed to eliminate the diagonal peaks and expose only the cross-peaks needed for structure determination, *PNAS* **98**, 11265 (2001).
- [58] C. BRITO-CRUZ, R. FORK, W. KNOX, et C. SHANK, Dynamics of spectral hole burning, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 261 (1988).
- [59] M. JOFFRE, D. HULIN, A. MIGUS, A. ANTONETTI, C. B. A LA GUILLAUME, N. PEYGHAMBARIAN, M. LINDBERG, et S. W. KOCH, Coherent effects in pump-probe spectroscopy of excitons, *Optics Letters* **13**, 276 (1988).
- [60] M. JOFFRE, L'effet Stark optique dans les semi-conducteurs, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, 1989.
- [61] M. JOFFRE, D. HULIN, J.-P. FOING, J.-P. CHAMBARET, A. MIGUS, et A. ANTONETTI, Dynamic and Fourier transform studies of the excitonic optical Stark effect, *IEEE J. Quantum. Electron.* **25**, 2505 (1989).
- [62] D. BLANK, L. KAUFMAN, et G. FLEMING, Fifth-order two-dimensional Raman spectra of CS₂ are dominated by third-order cascades, *Journal of Chemical Physics* **111**, 3105 (1999).
- [63] D. ULNESS, J. KIRKWOOD, et A. ALBRECHT, Competitive events in fifth order time resolved coherent Raman scattering: Direct versus sequential processes, *Journal of Chemical Physics* **108**, 3897 (2001).
- [64] M. CHO et *et al.*, Two-dimensional vibrational spectroscopy I-VII, *Journal of Chemical Physics* **111**.

- [65] O. GOLONZKA, M. KHALIL, N. DEMIRDOVEN, et A. TOKMAKOFF, Coupling and orientation between anharmonic vibrations characterized with two-dimensional infrared vibrational echo spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **115**, 10814 (2001).
- [66] M. T. ZANNI, M. C. ASPLUND, et R. M. HOCHSTRASSER, Two-dimensional heterodyned and stimulated infrared photon echoes of N-methylacetamide-D, *Journal of Chemical Physics* **114**, 4579 (2001).
- [67] M. KHALIL, N. DEMIRDÖVEN, et A. TOKMAKOFF, Coherent Two-Dimensional Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in *Ultrafast Phenomena XIII, Proceedings of the 13th International Conference (Vancouver, British Columbia)*, Springer-Verlag, New York.
- [68] J. M. FRASER, A. I. SHKREBTII, J. E. SIPE, et H. M. VAN DRIEL, Quantum Interference in Electron-Hole Generation in Noncentrosymmetric Semiconductors, *Physical Review Letters* **83**, 4192 (1999).
- [69] M. S. LUO, S. L. CHUANG, P. C. PLANKEN, I. BRENER, et M. C. NUSS, Coherent double-pulse control of quantum beats in a coupled quantum well, *Physical Review B* **48**, 11043 (1993).
- [70] P. C. PLANKEN, I. BRENER, M. C. NUSS, M. S. LUO, et S. L. CHUANG, Coherent control of terahertz charge oscillations in a coupled quantum well using phase-locked optical pulses, *Physical Review B* **48**, 4903 (1993).
- [71] J. PAYE, How to measure the amplitude and phase of an ultrashort light pulse with an autocorrelator and a spectrometer, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **30**, 2693 (1994).
- [72] K. DELONG, R. TREBINO, J. HUNTER, et W. WHITE, Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation, *Journal of the Optical Society of America B* **11**, 2206 (1994).
- [73] K. DELONG, C. LADERA, R. TREBINO, B. KOHLER, et K. WILSON, Ultrashort-pulse measurement using noninstantaneous nonlinearities: Raman effects in frequency-resolved optical gating, *Optics Letters* **20**, 486 (1995).
- [74] C. DORRER et I. KANG, Simultaneous temporal characterization of telecommunication optical pulses and modulators by use of spectrograms, *Optics Letters* **27**, 1315 (2002).
- [75] D. GRISCHKOWSKY, S. KEIDING, M. VAN EXTER, et C. FATTINGER, Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors, *Journal of Optical Society of America B* **7**, 2006 (1990).
- [76] T. LOFFLER, F. JACOB, et H. G. ROSKOS, Generation of terahertz pulses by photoionization of electrically biased air, *Applied Physics Letters* **77**, 453 (2000).
- [77] H. HAMSTER, A. SULLIVAN, S. GORDON, W. WHITE, et R. W. FALCONE, Subpicosecond, electromagnetic pulses from intense laser-plasma interaction, *Physical Review Letters* **71**, 2725 (1993).
- [78] M.-L. GROOT, M. H. VOS, I. SCHLICHTING, F. VAN MOURIK, M. JOFFRE, J.-C. LAMBRY, et J.-L. MARTIN, Coherent infrared emission from myoglobin crystals: an electric field measurement, *PNAS* **99**, 1323 (2002).
- [79] M. PSCHENICHNIKOV, W. DE BOEIJ, et D. WIERSMA, Generation of 13-fs, 5-W pulses from a cavity-dumped Ti:Sa laser, *Optics Letters* **19**, 572 (1994).

- [80] 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, *Applied Physics Letters* **67**, 2907 (1995).
- [81] A. BONVALET et M. JOFFRE, *Femtosecond laser pulses*, Chapitre 10: Terahertz Femtosecond Pulses, pp. 285–304, Springer Verlag, 1998.
- [82] J.-P. LIKFORMAN, M. JOFFRE, et P. CORKUM, Conversion of high-power 15-fs visible pulses to the mid infrared, *Optics Letters* **26**, 99 (2001).
- [83] A. BALTUSKA, T. FUJI, et T. KOBAYASHI, Controlling the Carrier-Envelope Phase of Ultrashort Light Pulses with Optical Parametric Amplifiers, *Physical Review Letters* **88**, (2002).
- [84] K. YANG, P. RICHARDS, et Y. SHEN, Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO₃, *Applied Physics Letters* **19**, 320 (1971).
- [85] D. J. COOK et R. M. HOCHSTRASSER, Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air, *Optics Letters* **25**, 1210 (2000).
- [86] E. PÉRONNE, Dynamique électronique dans les fils et les boîtes quantiques InAs/AlInAs sondée par spectroscopie femtoseconde infrarouge, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 2002.
- [87] R. HUBER, A. BRODSCHELM, F. TAUSER, et A. LEITENSTORFER, Generation and field resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz, *Applied Physics Letters* **76**, 3191 (2000).
- [88] C. DORRER, Caractérisation et Modulation d'impulsions laser femtoseconde, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1999.
- [89] M. JOFFRE et C. DORRER, Characterization of the spectral phase of ultrashort laser pulses, *Comptes rendus de l'Académie des sciences, trends in femtosecond lasers and spectroscopy* **2**, 1415 (2001).
- [90] 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, *Physical Review Letters* **76**, 4392 (1996).
- [91] M. JOFFRE, *Femtosecond laser pulses*, Chapitre 9: Coherent effects in femtosecond spectroscopy: a simple picture using the Bloch equation, Springer Verlag, 1998.
- [92] N. BELABAS, J.-P. LIKFORMAN, L. CANIONI, B. BOUSQUET, et M. JOFFRE, Coherent broadband pulse shaping in the mid infrared, *Optics Letters* **26**, 743 (2001).
- [93] Q. WU, T. D. HEWITT, et X.-C. ZHANG, Two-dimensional electro-optic imaging of THz beams, *Applied Physics Letters* **69**, 1026 (1996).
- [94] C. DORRER, P. LONDERO, et I. A. WALMSLEY, Homodyne detection in spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction, *Optics Letters* **26**, 1510 (2001).
- [95] S. M. GALLAGHER-FAEDER, A. W. ALBRECHT, J. D. HYBL, B. L. LANDIN, B. RAJARAM, et D. M. JONAS, Heterodyne detection of the complete electric field of femtosecond four-wave mixing signals, *Journal of Optical Society of America B* **15**, 2338 (1998).
- [96] V. ASTINOV, K. KUBARYCH, C. MILNE, et R. MILLER, Diffractive optics implementation of six-wave mixing, *Optics Letters* **25**, 853 (2000).

- [97] A. TOKMAKOFF et G. FLEMING, Two-dimensional Raman spectroscopy of the intermolecular modes of liquid CS₂, *Journal of Chemical Physics* **106**, 2569 (1997).
- [98] N. SCHERER, A. RUGGIERO, M. DU, et G. R. FLEMING, Time Resolved dynamics of isolated molecular systems studied with phase-locked femtosecond pulse pairs, *Journal of Chemical Physics* **93**, 856 (1990).
- [99] J. FOURKAS, W. WILSON, G. WAEKERLE, A. FROST, et M. FAYER, Picosecond time-scale phase-related optical pulses: measurement of sodium optical coherence decay by observation of incoherent fluorescence, *Journal of the Optical Society of America B* **6**, 1905 (1989).
- [100] L. CANIONI, M.-O. MARTIN, B. BOUSQUET, et L. SARGER, Precise measurements and analysis of linear and nonlinear optical properties of glass materials near 1.5 micron, *Opt. Comm.* **151**, 241 (1998).
- [101] S. MATSUO et T. TAHARA, Phase stabilized optical heterodyne detection of impulsive Raman scattering, *Chemical Physics Letters* **264**, 636 (1997).
- [102] K. NAGANUMA, K. MOGI, et H. YAMADA, General method for ultrashort light pulse chirp measurement, *IEEE J. Quantum. Electron.* **25**, 1225 (1989).
- [103] A. MONMAYRANT, Mise en forme d'impulsions femtosecondes et caractérisation complète *Rapport de stage du DEA de Physique Quantique*, 2002.
- [104] 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, *Optics Letters* **28**, 278 (2003).
- [105] D. KEUSTERS, H.-S. TAN, et W. WARREN, Role of pulse phase and direction in two-dimensional optical spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10369 (1999).
- [106] P. TIAN, D. KEUSTERS, SUZAKI, et W. WARREN, *En preparation*, 2003.
- [107] T. HORNUNG, R. MEIER, et M. MOTZKUS, Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain, *Chemical Physics Letters* **326**, 445 (2000).
- [108] T. HORNUNG, R. MEIER, R. DE VIVIE-RIEDLE, et M. MOTZKUS, Coherent control of the molecular four-wave-mixing response by phase and amplitude shaped pulses, *Chemical Physics* **267**, 261 (2001).
- [109] T. HORNUNG, R. MEIER, D. ZEIDLER, K. KOMPA, D. PROCH, et M. MOTZKUS, Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback, *Applied Physics B* **71**, 277 (2000).
- [110] J. L. HEREK, W. WOHLLEBEN, R. J. COGDELL, D. ZEIDLER, et M. MOTZKUS, Quantum control of energy flow in light harvesting, *Nature* **417**, 533 (2001).
- [111] A. ASSION, T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, V. S. B. KIEFER, M. STREHLE, et G. GERBER, Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses, *Science* **282**, 919 (1998).
- [112] T. BRIXNER, B. KIEFER, et G. GERBER, Problem complexity in femtosecond quantum control, *Chemical Physics* **267**, 241 (2001).
- [113] T. BRIXNER, N. H. DAMRAUER, P. NIKLAUS, et G. GERBER, Photosensitive adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase, *Nature* **414**, 57 (2001).

- [114] B. GIRARD, J.-M. MESTDAGH, et B. SOEP, *Système Femtosecondes*, Le contrôle cohérent, pp. 209–238, Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2-6 octobre 2000.
- [115] S. CHELKOWSKI, A. D. BANDRAUK, et P. B. CORKUM, Efficient Molecular Dissociation by a Chirped Ultrashort Infrared Laser Pulse, *Physical Review Letters* **65**, 2355 (1990).
- [116] B. BROERS, H. V. L. VAN DEN HEUVELL, et L. NOORDAM, Efficient Population Transfer in a Three-Level Ladder System by Frequency-Swept Ultrashort Laser Pulses, *Physical Review Letters* **69**, 2062 (1992).
- [117] P. BALLING, D. J. MAAS, et L. D. NOORDAM, Interference in climbing a quantum ladder system with frequency-chirped laser pulses, *Phys. Rev. A* **50**, 4276– (1994).
- [118] D. J. MAAS, C. W. RELLA, P. ANTOINE, E. S. TOMA, et L. D. NOORDAM, Population transfer via adiabatic passage in the rubidium quantum ladder system, *Physical Review A* **59**, 1374 (1999).
- [119] D. MAAS, D. DUNCAN, R. VRIJEN, W. VAN DER ZANDE, et L. NOORDAM, Vibrational ladder climbing in NO by sub picosecond frequency-chirped infrared laser pulses, *Chemical Physics Letters* **290**, 75 (1998).
- [120] A. WELING, B. HU, N. M. FROBERG, et D. H. AUSTON, Generation of tunable narrow-band THz radiation from large aperture photoconducting antennas, *Applied Physics Letters* **64**, 137 (1994).
- [121] Y. LIU, S. G. PARK, et A. M. WEINER, Enhancement of narrow-band terahertz radiation from photoconducting antennas by optical pulse shaping, *Optics Letters* **21**, 1762 (1996).
- [122] F. RAOULT, A. BOSCHERON, D. HUSSON, C. SAUTERET, A. MODENA, V. MALKA, F. DORCHIES, et A. MIGUS, Efficient generation of narrow-bandwidth picosecond pulses by frequency doubling of femtosecond chirped pulses, *Optics Letters* **23**, 1117 (1998).
- [123] A. WELING et T. HEINZ, Enhancement in the spectral irradiance of photoconducting terahertz emitters by chirped-pulse mixing, *Journal of the Optical Society of America B* **16**, 1455 (1999).
- [124] F. EICKEMEYER, R. A. KAINDL, M. WOERNER, et A. M. WEINER, Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range, *Optics Letters* **25**, 1472 (2000).
- [125] T. WITTE, D. ZEIDLER, D. PROCH, K. L. KOMPA, et M. MOTZKUS, Programmable amplitude- and phase-modulated femtosecond laser pulses in the mid-infrared, *Optics Letters* **27**, 131 (2002).
- [126] G. VEITAS et R. DANIELUS, Generation of narrow-bandwidth tunable picosecond pulses by difference-frequency mixing of stretched pulses, *Journal of the Optical Society of America B* **16**, 1561 (1999).
- [127] J. SOHN, Y. AHN, D. PARK, E. OH, et D. KIM, Tunable terahertz generation using femtosecond pulse shaping, *Applied Physics Letters* **81**, 13 (2002).
- [128] P. DESSAPT, Raconte moi la radio, <http://perso.club-internet.fr/dspt/>.
- [129] E. WIGNER, On the quantum correction for thermodynamic equilibrium, *Physical Review* **40**, 749 (1932).

- [130] J. PAYE, Fabry-Perot non-linéaire et effet Stark optique, un dispositif de commutation ultra-rapide, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1992.
- [131] J. PAYE et A. MIGUS, Space-time Wigner functions and their application to the analysis of a pulse shaper, *Journal of the Optical Society of America B* **12**, 1480 (1995).
- [132] Properties data sheets of AgGaSe₂ and AgGaS₂, <http://www.doeher-electrooptik.de/datenblaetter/DSAAgGaSe2.html>.
- [133] 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.htm>.
- [134] M. JOFFRE, A. BONVALET, A. MIGUS, et J.-L. MARTIN, Femtosecond diffracting Fourier-transform infrared interferometer, *Optics Letters* **21**, 964 (1996).
- [135] G. BASTARD, *Wave mechanics applied to semiconductors heterostructures*, Monographies de Physique - Les édition de Physique, 1988.
- [136] 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, *Optics Letters* **25**, 575 (2000).
- [137] A. BALTUSKA, T. FUJI, et T. KOBAYASHI, Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control, *Optics Letters* **27**, 306 (2002).
- [138] A. WEINER, D. E. LEAIRD, J. S. PATEL, et J. R. WULLERT, Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element crystal phase modulator, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 908 (1992).
- [139] M. WEFERS et K. NELSON, Programmable phase and amplitude femtosecond pulse shaping, *Optics Letters* **18**, 2032 (1993).
- [140] M. WEFERS et K. NELSON, Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms, *Optics Letters* **20**, 1047 (1995).
- [141] C. DORRER, F. SALIN, F. VERLUISE, et J.-P. HUIGNARD, Programmable phase control of femtosecond pulses by use of a nonpixelated spatial light modulator, *Optics Letters* **23**, 709 (1998).
- [142] E. ZEEK, K. MAGINNIS, S. BACKUS, U. RUSSEK, M. MURNANE, G. MOUROU, et H. KAPTEYN, Pulse compression by use of deformable mirrors, *Optics Letters* **24**, 493 (1999).
- [143] C. HILLEGAS, J. TULL, D. GOSWAMI, D. STRICKLAND, et W. WARREN, Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses, *Optics Letters* **19**, 737 (1994).
- [144] M. DUGAN, J. TULL, et W. WARREN, High resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified laser pulses, *Journal of the Optical Society of America B* **14**, 2348 (1997).
- [145] A. WEINER, D. E. LEAIRD, D. REITZE, et E. PAK, Femtosecond spectral holography, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2251 (1992).

- [146] Y. DING, R. BRUBAKER, D. NOLTE, M. MELLOCH, et A. M. WEINER, Femtosecond pulse shaping by dynamic holograms in photorefractive multiple quantum wells, *Optics Letters* **22**, 718 (1997).
- [147] B. DE BEAUVOIR, Cours sur la mise en forme temporelle d'impulsions au *stage de formation sur les lasers femtosecondes* - université de Bordeaux, mai 2001.
- [148] M. WEFERS et K. NELSON, Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators, *Journal of the Optical Society of America B* **12**, 1343 (1995).
- [149] S. FRAIGNE, J.-P. GALAUP, J.-L. L. GOUET, M. JOFFRE, L. CANIONI, B. BOUSQUET, et J.-P. LIKFORMAN, Amplitude and phase measurements of femtosecond pulses shaped using spectral hole burning in free-base naphthalocyanine-doped films, in *Ultrafast Phenomena XIII, Proceedings of the 13th International Conference (Vancouver, British Columbia)*, Springer-Verlag, New York.
- [150] F. VERLUISE, Filtre acousto-optique programmable en amplitude et en phase : application aux impulsions laser ultrabrèves, *Thèse de Doctorat*, Ecole Polytechnique, 1999.

Coherent two-dimensional femtosecond spectroscopy in the infrared

Non-linear femtosecond spectroscopy is the optical analog of multidimensional nuclear magnetic resonance. We report on a new class of optical multidimensional Fourier transform spectroscopy associated with a visible (800 nm) excitation / infrared (10 μm) emission configuration, in which the emitted field results from second-order optical nonlinearities. This technique enables the mapping out of the infrared emission of the sample along two frequency axes: one in the infrared spectral domain, the other in the visible (electronic transition) spectral domain. The retrieved map allows correlation of infrared spectra and Raman spectra at a microscopic level and at the lowest order of non-linearity. This technique is especially well suited to study molecules and semiconductor nanostructures.

This configuration is demonstrated on a phase-matched sample, whose effective second order response $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ is known, by means of the coherent measurement of the mid-infrared (15-40 THz) field emitted after a femtosecond visible (340-400 THz) 16 fs phase-locked pulse pair excitation. We further extended our demonstration of two-dimensional Fourier transform visible-infrared spectroscopy to the measurement of the full spectral dependence of the non-linear response of a more complex sample of asymmetric quantum wells. The observed response exhibits the construction of a sum rule over the valence states.

Along the way, results on pulse-shaping in the mid-infrared have been obtained: We demonstrate broadband infrared pulse shaping by means of difference frequency mixing of two visible phase-locked linearly chirped pulses in GaAs .

The experimental developments reported in this work (portable setup *Plug n'Play* χ^2 , all digital control of time delays and phase locking, self-referenced detection, long range piezoelectric transducer replacing step motor) are crucial for our experiments where, as the response function of the sample under study is retrieved via double Fourier transform, the time axes of the experiment must be carefully calibrated and locked. These developments can be applied to all multidimensional Fourier transform experiments and to many optical spectroscopy experiments using pulse sequences for excitation or detection of the signal field.

Key words

- Fourier transform spectroscopy
- Two-dimensional spectroscopy
- Non-linear optics
- Photon echo
- Interferometry
- Mid-infrared / Terahertz spectral domain
- Optical rectification
- Pulse shaping
- Indirect pulse-shaping
- Semiconductors

La spectroscopie non-linéaire femtoseconde cohérente multidimensionnelle est une technique optique analogue à la résonance magnétique nucléaire multidimensionnelle. Ce travail présente la première démonstration de spectroscopie bidimensionnelle visible(800 nm)-infrarouge ($10\mu m$) par transformée de Fourier. Cette technique permet de cartographier l'émission infrarouge d'un échantillon suivant deux dimensions spectrales : l'une dans l'infrarouge moyen, l'autre dans le domaine visible des transitions électroniques. La carte obtenue permet de corrélérer des spectres infrarouges et des spectres Raman vibrationnels au niveau microscopique et au plus bas ordre de non-linéarité. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de molécules ou de nanostructures semiconductrices.

Notre implémentation de spectroscopie bidimensionnelle visible-infrarouge a conduit à la mesure de la réponse non-linéaire du deuxième ordre pour un processus de différence de fréquences dans un cristal à l'accord de phase. Une telle mesure de la réponse effective du deuxième ordre $\Xi^{(2)}(-\omega_2, \omega_3)$ d'un émetteur non-centrosymétrique a été effectuée par la mesure cohérente du champ infrarouge (15-40 THz) émis suite à l'excitation de l'échantillon non-centrosymétrique par une séquence de deux impulsions visibles (340-400 THz) de 16 fs parfaitement verrouillées en phase. Par ailleurs, la mesure de la dépendance spectrale complète de la réponse non-linéaire d'un échantillon plus complexe à puits quantiques asymétriques nous a permis d'observer la construction d'une règle de somme quantique sur les états de valence.

Le verrouillage de phase des impulsions excitatrices a été également mis à profit pour réaliser la mise en forme indirecte d'impulsions infrarouges sur une bande spectrale inédite. Cette démonstration a été obtenue par redressement optique du battement entre deux impulsions visibles à dérive de fréquence décalées temporellement.

Les développements expérimentaux détaillés dans ce travail (montage portatif *Chideportatif*, contrôle tout numérique des délais et verrouillages de phase, détection auto-référencée, cales piézoélectriques longue course substituées au moteur pas-à-pas) sont cruciaux pour nos expériences où les transformées de Fourier imposent un très bon contrôle des axes temporels. Ces développements sont applicables à toutes les expériences de spectroscopie multidimensionnelle par transformée de Fourier et à de nombreuses expériences de spectroscopie optique utilisant des séquences d'impulsions pour l'excitation d'un échantillon ou la détection du champ signal.

Mots-clefs

- Spectroscopie par transformée de Fourier
- Spectroscopie bidimensionnelle
- Optique non-linéaire
- Echo de photons
- Interférométrie
- Infrarouge moyen / Domaine terahertz
- Redressement optique
- Mise en forme d'impulsion
- Façonnage indirect
- Semi-conducteurs