



Applications des impulsions femtosecondes infrarouges : façonnage programmable et spectroscopie bidimensionnelle

Thibault Vieille

► To cite this version:

Thibault Vieille. Applications des impulsions femtosecondes infrarouges : façonnage programmable et spectroscopie bidimensionnelle. Physique [physics]. Ecole Polytechnique, 2014. Français. NNT : . tel-01077034

HAL Id: tel-01077034

<https://hal.science/tel-01077034>

Submitted on 23 Oct 2014

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.



THÈSE de doctorat
SPÉCIALITÉ : *Physique quantique*

effectuée au
LABORATOIRE D'OPTIQUE ET BIOSCIENCES
et à
FASTLITE

**Applications des impulsions
femtosecondes infrarouges :
façonnage programmable et
spectroscopie bidimensionnelle**

présentée par
Thibault VIEILLE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Polytechnique

soutenue publiquement le Jeudi 09 Janvier 2014, devant le Jury composé de :

Mme Béatrice CHATEL
Mme Claudine CRÉPIN-GILBERT
Mr Thomas GUSTAVSSON
Mr Riad HAIDAR
Mr Manuel JOFFRE
Mr Daniel KAPLAN

LCAR, Université Paul Sabatier
ISMO, Université Paris XI
Laboratoire Perrin, CEA
DOTA, ONERA
LOB, École Polytechnique
FASTLITE

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Examineur

Remerciements

L'heure est venue de quitter le LOB que j'ai parcouru pendant de longues années, depuis un premier stage qui débuta en 2007 jusqu'à la fin de ma thèse en 2014. Et, tandis que se bousculent tant de souvenirs, je me dis qu'il m'est permis de laisser de côté cohérence et logique pendant quelques lignes.

Je remercie tout particulièrement **Béatrice Chatel** et **Claudine Crépin-Gilbert** d'avoir accepté la tâche de rapporteur, rendue sans doute encore plus ardue par l'absence d'introduction et de conclusion dans la première version qu'elles ont reçue. Je remercie **Thomas Gustavsson**, **Riad Haïdar** et **Daniel Kaplan** de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, et d'avoir manifesté un intérêt certain au travers d'une séance de questions dont la durée a offusqué ma grand-mère.

Je resterai infiniment reconnaissant à **Manuel Joffre**. L'étendue de ses connaissances (je me souviens de ma découverte de l'existence des excitons de Frenkel au hasard d'une discussion "fumeuse" consécutive à une erreur de calcul de ma part...), et surtout la recherche incessante de liens toujours plus perfectionnés, établis entre ses différents savoirs pour en discerner les intuitions profondes, son évidente passion pour l'enseignement, font de Manuel un professeur et, mieux, un formateur hors-pair. Je mesure combien les idées que j'ai pu avoir (et que j'aurai à l'avenir, je l'espère) sont largement inspirées des concepts et des intuitions qu'il a partagées avec moi. Je n'oublierai pas non plus qu'il a combattu avec acharnement pour m'inoculer un comportement humble et sain face au fait expérimental, un art de la discussion quantitative et néanmoins rigoureuse des résultats en 5 minutes avec un stylo. Mais, par-dessus tout, je garderai le souvenir ému de sa bienveillance et de sa prodigieuse patience, y compris à l'heure où j'écris ces lignes (encore plus à celle où je les relis).

Si nos discussions furent assez espacées, elles n'en furent pas moins toujours extrêmement fructueuses et rassérénantes : je remercie chaleureusement mon patron officiel chez FASTLITE, **Daniel Kaplan**. Sa compréhension des difficultés expérimentales rencontrées au LOB ont considérablement allégé le poids de mon stress alors que j'en étais toujours à chercher comment calibrer correctement le

dazzler dans notre expérience. L'accueil indulgent que lui et Thomas ont réservé à mon interprétation de la résolution spectrale et à ma tentative d'une autre formulation de la théorie du dazzler témoigne de leur ouverture d'esprit et d'une approche de la science curieuse, créative, toujours en mouvement. En témoigne d'ailleurs la belle et sévère critique que Daniel a faite de mon manuscrit, bien que pour bien faire, il aurait fallu tout recommencer à zéro ! Je suis persuadé que la mise au point du HR fera de la spectroscopie bidimensionnelle une technique presque « presse-bouton », et je souhaite bonne chance à tout FASTLITE pour la suite de leur magnifique aventure technologique.

S'il doit y avoir une personne qui a préservé ma thèse de graves écueils, alors il s'agit d'**Adeline Bonvalet**. Combien de fois n'a-t-elle pas ressuscité un laser agonisant ? Quelle est la proportion d'expériences qui n'auraient jamais pu être envisagées sans son savoir et son sang-froid ? Ces questions resteront sans réponse, et c'est très bien comme ça. En plus, même au bout de longues et longues heures à régler l'OPA, à aligner l'infrarouge dans le spectro, à faire passer les deux pompes et la sonde dans ce ridicule trou de 50 μ m, même au bout de toutes ces galères où on ne voit rien et où on fixe un écran ou un calorimètre à s'en faire exploser les pupilles, Adeline n'a jamais rien perdu de sa proverbiale gaieté. Même ce jour où, tout à fait sûr et certain d'être parti pour révolutionner la manip, j'ai consciencieusement et en entier démonté le gros OPA de la salle de manip. Et même cet autre jour où nous avons ouvert le capot du laser pour y trouver une inondation à côté des fils des cellules de Pockels ! Manipuler avec elle fut d'un réconfort précieux, discuter avec elle fut toujours régénérant. Adeline, merci !

Dans mes remerciements, **Louis Daniault** occupe une place doublement particulière. En effet, nous étions déjà amis avant qu'il ne rejoigne l'équipe de Manuel. Et si je confesse que j'appréhendais un peu, au début, de ternir cette amitié dans le travail, il s'est en fait passé exactement le contraire. Dans cette expérience, et encore plus avec sa sophistication croissante, la transmission d'un savoir « de l'ombre », fait d'horloges, de triggers, de fils électriques, de cartes, de codes informatiques, est cruciale, sous peine de commencer tout nouveau projet par deux pas en arrière pour, péniblement, n'en regagner que trois. Aussi, lorsque j'ai reconstruit cet environnement durant les premiers mois de ma thèse, j'avais pour ambition de créer un environnement d'acquisition et de traitement des données simple, évolutif, où l'on puisse facilement ajouter le traitement d'expériences futures. Au final, non seulement Louis a accepté la tâche de plonger et de comprendre les codes d'un autre, mais il en a poursuivi et il en poursuit le développement avec talent, et je n'ai pas de doute que les expériences futures sont entre de bonnes mains. Grâce à toi, je quitte le LOB avec la certitude que mon travail aura un avenir, et c'est une énorme satisfaction

d'avoir travaillé avec toi ! Alors, Louis, doublement merci : merci de faire vivre la manip, merci d'être un aussi bon ami !

Pendant de longs mois, **Raman Maksimenka** m'a accompagné dans la dure tâche de la caractérisation du dazzler : croyez bien que calibrer un dazzler dans une expérience déjà difficile à calibrer constitue un défi tantôt amusant, tantôt rageant. Et c'est bien au cours de ces longues journées de tâtonnements, durant lesquelles il ne se départit jamais de son enthousiasme et de son énergie, qu'ont peu à peu muri les procédures de calibration finale. Surtout, Raman a été le premier à soulever que mesurer la résolution spectrale en programmant une impulsion monochromatique est inadapté au spectromètre CPU. Pour notre travail sur la partie dazzler, Raman, je te remercie. Je promets de passer un jour à Valbonne.

La synchronisation rigoureuse de l'expérience, entre laser, dazzler, caméra CCD, cartes d'acquisitions multiples et autres signaux de position des moteurs, à des fréquences de 10 et 100Hz, 1 et 32kHz, et enfin 80MHz, avec des phases différentes...a franchement été une galère. Heureusement que **Xavier Solinas** a concocté un magnifique boîtier de synchronisation électronique, entièrement programmable, déclenchable depuis un ordinateur. Lui ne vante que le prix que le boîtier a (ou plutôt n'a pas) coûté, mais en réalité sa contribution à l'expérience est inestimable. Avec ça, discuter avec Xavier fut toujours passionnant, que ce soit de FPGA, de Labview, ou de tellement d'autres choses.

Cyril Falvo a donné une saveur nouvelle à la dernière année de ma thèse : au mois de février 2013 sont arrivés les tous premiers résultats, issus de l'expérience et issus de ses calculs. De part et d'autres, nous avons jugé ces résultats « prometteurs ». Je me suis alors intéressé à un aspect de mon travail qui m'échappait jusqu'alors : où en est-on de la compréhension de la dynamique des protéines ? Lire ses (difficiles) papiers, même sans en comprendre toutes les subtilités, a donné un autre sens à mon travail expérimental, m'a donné le sentiment de participer à l'avancement de la science (à une toute petite échelle, bien sûr). Et puis, je n'oublierai pas sa gentillesse et les conseils qu'il m'a donnés pendant ma soutenance.

J'aurais abandonné la thèse fin 2011 si **Delphine Débarre** et **Guillaume Labroille** ne m'avaient pas soutenu et ne m'avaient pas convaincu de continuer. Ils ont eu raison et je les en remercie.

Delphine Débarre, **Emmanuel Beaurepaire** m'ont offert mes premières opportunités de fréquenter le LOB. Je remercie **Antigoni Alexandrou** de m'avoir aiguillé vers Emmanuel pour mon premier stage. Il n'a alors pas hésité à prendre un ignare complet en informatique pour lui faire faire du code C et Matlab sur les gros PC du LMS. Par la suite, je n'ai eu que des confirmations de sa générosité, de l'attention qu'il porte aux autres, et de son intense passion

pour la recherche. Ca m'a donné envie de revenir : vint alors un deuxième stage, à la fois avec Delphine et Emmanuel : ce stage fut une belle réussite, à la fois en termes scientifiques et humains. J'ai découvert une équipe joyeuse, jeune, inventive, fourmillante d'idées, où j'ai passé d'excellents moments. Travailler, discuter, fumer quelques cigarettes avec Delphine fut un plaisir, et elle fut une tutrice de stage exceptionnelle. En bref : vous m'avez donné envie de re-revenir au LOB, soyez-en remerciés.

Je suis arrivé quelques mois avant que les deux post-docs me précédant **Patrick Nüernerberger** et **Kevin Lee** ne quittent le LOB. Je regrette que nous n'ayons pas eu le temps de former un quatre-mains avec Kevin. Patrick, pour sa part, aura beaucoup manqué à l'équipe de foot. J'ai beaucoup appris d'eux avant de me lancer dans le grand bain. Nous a rejoint il y a peu **Vincent Kemlin**, à qui j'ai fourgué une thèse ô combien inachevée dans les mains et qui s'est débrouillé pour y apporter des critiques constructives. Rien que pour ça, merci ! Mais aussi merci pour ton enthousiasme !

Je remercie aussi **Jean-Louis Martin**, parce qu'il a créé un beau laboratoire, avec de beaux thèmes et de belles équipes, et aussi parce qu'il a acheté un canapé sur lequel j'ai dormi quelques nuits quand la spectro 2D commençait à fonctionner. Je remercie aussi **Laure** et **Christelle**, **Jean-Marc Sintès**, **Antigoni**, **Cédric** (celui qui est resté, hein), **Willy**, **Marten**, **Marie-Claire**, **Guilhem**, **Jean-Christophe**, **François** et tous ceux qui font du LOB un endroit agréable à vivre.

Travailler tard, partager ses galères, ses réussites, ses coups de gueule, boire des coups, beaucoup de coups, au Mayflower ou ailleurs, regarder des films pendant les soirées cinéLOB, jouer au foot, beaucoup, et à l'ultimate, moins et seulement à cause des Américains : la thèse a été pour moi l'occasion de découvrir beaucoup de personnes et de nouer quelques belles amitiés, à la mesure de l'investissement dans nos manip respectives. Merci à vous, compagnons de ces années si vivantes, les **Louis**, **Stéphane** (je n'aurais pas pu choisir meilleur compagnon au long cours), **Guillaume**, **Antoine**, **Silvan**, **Paul**, **Lucile**, **Nelly**, **Claire** (un jour je m'enregistrerai, promis !), **Delphine**, **Vincent**, **Max** et **Max**, **Mouna** (c'est bon, tu peux danser maintenant), **Laura** et **Laura**, **Pierre**, **Ivan**, **Sergey**, **Kamel**, **Marianne**, **Floriane**, et tant d'autres.

Enfin, je remercie celle qui est devenue ma femme l'été dernier, qui m'a soutenu sans faillir pendant ma laborieuse rédaction (tout le monde se souvient des petits plats qu'elle me préparait), et qui donne un sens à tout ça, je veux parler de ma merveilleuse épouse **Sung Eun**.

Introduction

L'avènement des lasers picosecondes puis femtosecondes, depuis une vingtaine d'années, a, entre autres nombreuses perspectives, ouvert une nouvelle voie d'étude des systèmes biologiques complexes comme les protéines. Dans le cas de tels systèmes, en effet, le grand nombre de configurations possibles du solvant et la réorganisation permanente du système impliquent des temps de déphasage de l'ordre de la picoseconde, voire plus courts encore. En exploitant les deux propriétés remarquables des impulsions délivrées par ces lasers, qui sont leur extrême brièveté et leur formidable puissance crête, ceux-ci ont permis d'élaborer des expériences dont les durées ultra-brèves rejoignent ces échelles de temps, qui sont caractéristiques d'innombrables processus microscopiques participant à une grande partie des processus biologiques.

En particulier, l'étude de la liaison d'un ligand à une protéine révèle d'importantes informations sur les mécanismes d'expression et les fonctions des protéines. Historiquement, et puisque les premiers lasers femtosecondes présentaient des spectres centrés à 800 nm, l'approche expérimentale consistait à étudier le système biologique par l'intermédiaire des transitions électroniques. La récente mise au point de lasers femtosecondes dans le domaine du moyen-infrarouge [16, 142] a constitué un progrès considérable : en autorisant l'excitation d'états vibrationnels tout en restant dans l'état fondamental électronique, il est devenu possible d'observer le système dans l'état électronique où ont lieu les processus biochimiques impliqués dans le fonctionnement « normal » de la protéine. En outre, maintenir le système dans l'état électronique fondamental offre la possibilité de comparer les résultats expérimentaux avec des résultats théoriques récents et sophistiqués, qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le calcul de la partie électronique de l'énergie du système, dont une condition nécessaire à l'utilisation est que le système soit, justement, dans l'état électronique fondamental.

De manière générale, deux utilisations distinctes des impulsions femtosecondes infrarouges peuvent être envisagées :

- les échelles de temps de l'interaction dipolaire-électrique étant inférieures

aux temps de déphasage vibrationnel, l'emploi d'impulsions femtosecondes infrarouges permet d'envisager des expériences de contrôle « cohérent » de l'état quantique du système, par exemple celui de la vibration du CO [143]. L'approche dite du « contrôle optimal », qui est un cas particulier d'expériences de contrôle cohérent, cherche à déterminer grâce à un algorithme d'optimisation expérimentale (de type algorithme à descente de gradient, algorithme génétique ou autre) le profil optimal d'une impulsion pour la réalisation d'un objectif donné [44]. Le résultat sera ensuite comparé au profil optimal calculé et servira d'étalon pour la validation des avancées théoriques.

- les impulsions femtosecondes trouvent un riche domaine d'application dans la spectroscopie, dont l'ambition est de révéler la conformation structurale et la dynamique d'un échantillon à partir de la réponse de celui-ci à une excitation. L'extrême brièveté des impulsions femtosecondes offre alors la possibilité d'exciter et de sonder des processus biochimiques aux échelles de temps ultrabrèves déjà mentionnées.

Le contrôle optimal et la programmation des impulsions L'approche du contrôle optimal requiert en général une forme d'impulsion sophistiquée, comme le suggèrent de récents travaux théoriques pour la carboxyhémoglobine [95], et qui ne peut être obtenue qu'à l'aide d'un dispositif capable de programmer une forme arbitraire d'impulsion. Aussi, la mise au point de tels outils, appelés *façonneurs linéaires programmables*, possédant des caractéristiques techniques adaptées, est-elle de grande importance pour la réalisation de ces expériences.

La très grande majorité des dispositifs de façonnage programmable sont construits à partir d'un dispositif appelé « ligne 4f » combiné avec un élément technologique appelé « masque de phase » inventée en 1983 [42, 99]. En particulier, la construction d'un façonneur linéaire programmable où le masque de phase est programmé à l'aide d'une technique acousto-optique a été finalisée en 1997 par l'équipe de Warren [34]. Quelques années plus tard, en 2006, l'équipe de Zanni a adapté cette technologie au domaine du moyen infrarouge [122], et peu après la première expérience de contrôle cohérent d'un système vibrationnel dans le niveau électronique fondamental a été effectuée, en 2007 [127].

Parallèlement à ces techniques de façonnage à partir de lignes 4f a été inventée en 1997 une technique originale et performante appelée AOPDF (pour « Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter »), fondée sur un mélange acousto-optique dans une géométrie particulière [136]. Les principaux avantages de cette technologie résident dans l'absence de pièce mécanique, son faible encombrement, et la qualité du profil spatial de l'impulsion façonnée, en sortie du

dispositif. Si la première utilisation de cette technique avait simplement pour but de compenser l'éirement quadratique des impulsions, il a néanmoins rapidement été établi qu'il était possible de programmer une forme arbitraire d'impulsion [145]. Aujourd'hui, la société FASTLITE conçoit et commercialise des AOPDFs dans les domaines de longueur d'onde du visible et de l'UV. Dans le domaine de l'infrarouge moyen, un premier prototype a été mis au point en 2010 et a été caractérisé au LOB, mais dont le rendement énergétique et la résolution restaient insuffisants pour les applications envisagées [93]. Au cours de ce travail de thèse, un nouveau prototype de cette technologie a été étudié expérimentalement.

En termes de méthode, et afin de mener à bien ce travail de caractérisation, nous avons mis au point une technique de mesure de champ complexe infrarouge, combinant les avantages d'une méthode bien connue de mesure de champ complexe par interférométrie spectrale avec une impulsion de référence [89], avec les avantages d'un spectromètre infrarouge original mis au point au LOB en 2005 [79]. La résolution spectrale de cette technique de mesure de champ complexe vaut 1 cm^{-1} . Puis, en utilisant cette technique, nous avons étudié la précision de la programmation d'impulsions de profils arbitraires par le dispositif. Enfin, nous avons également proposé une méthode originale de mesure de l'ouverture temporelle d'un façonneur linéaire programmable, et donc de la résolution spectrale.

A l'issue de ce travail de caractérisation, trois quantités représentatives de la qualité des AOPDFs infrarouges seront présentées :

- une amélioration du rendement énergétique d'un facteur 20 environ
- une résolution spectrale de 8.3 cm^{-1} , correspondant à une ouverture temporelle de programmation de 4 ps
- une précision de programmation meilleure que 5%

La spectroscopie bidimensionnelle cohérente Au cours de ce travail, nous avons par ailleurs prolongé l'étude d'un système ligand-protéine constitué d'une molécule de monoxyde de carbone (CO) liée à une protéine d'hémoglobine (Hb). Pour ce système HbCO, la molécule de CO est plongée dans un puits de potentiel vibrationnel largement étudié auparavant pour son importance physiologique, et dont l'objectif est de déterminer son profil et les fluctuations.

De manière générale, la spectroscopie à une dimension mesure l'absorption d'une impulsion infrarouge, cette absorption pouvant éventuellement être « préparée » en faisant précéder l'impulsion infrarouge dont on mesure l'absorption par une autre impulsion en général plus intense : ce type de spectroscopie est appelé spectroscopie pompe-sonde, et la première impulsion est appelée impulsion de pompe, tandis que la seconde est appelée impulsion de sonde. On peut

citer quelques résultats notables issus de cette technique pour ce qui concerne HbCO : en 1995, l'équipe de Robin Hochstrasser a obtenu par spectroscopie pompe-sonde des résultats expérimentaux sur la forme et les fluctuations du puits de potentiel jusqu'au niveau excité $n = 2$ [111]. Puis, en 2004, l'équipe de Manuel Joffre, grâce à une technique d'ascension vibrationnelle cohérente remarquablement simple, a entre autres pu étudier la forme du puits de potentiel jusqu'au niveau excité $n = 7$ [143].

Toutefois, l'interprétation du signal expérimental unidimensionnel peut être rendue difficile par le nombre et la complexité des multiples processus microscopiques participant à l'absorption. Il s'agit donc d'élaborer des expériences pouvant lever les ambiguïtés contenues dans un signal unidimensionnel. Ainsi, la spectroscopie multidimensionnelle, initiée pour la première fois en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), est une technique puissante dont le principe est de mesurer la réponse non-linéaire d'un échantillon, qui est une fonction complexe à plusieurs variables, ce qui revient à décomposer le signal selon plusieurs dimensions [63]. La première démonstration expérimentale optique, exploitant un processus non-linéaire d'ordre deux, a été menée à bien en 1996 au LOA [90]. Peu après, la première expérience de spectroscopie bidimensionnelle d'un processus non-linéaire d'ordre trois a été réalisée en 1998, dans le domaine du proche infrarouge [60]. Depuis lors, la spectroscopie bidimensionnelle cohérente, étendue au domaine du moyen-infrarouge, a démontré son potentiel en permettant, par exemple, de résoudre des fréquences de résonance impossibles à résoudre pour des spectres unidimensionnels [46] ou encore en permettant l'étude quantitative de la conformation structurale de petits peptides [17], de la géométrie de certaines molécules [45], ou encore la migration provoquée par photodissociation d'un ligand d'un site à un autre d'une même protéine [18].

D'un point de vue technique, depuis la première implémentation expérimentale en 1998, l'essentiel des efforts expérimentaux a concerné l'amélioration de la qualité des spectres, la facilité d'implémentation et l'amélioration du rapport signal-sur-bruit. Comme nous le verrons au cours du manuscrit, la qualité des spectres dépend en grande partie de la précision dans la connaissance du délai et de la phase entre deux impulsions. En outre, un changement de géométrie proposée en 1999 mais réalisé en 2007 a permis de simplifier considérablement la mesure de spectres bidimensionnels d'absorption.

Afin de procéder à la calibration en délai et en phase des spectres, une technique de traitement numérique, introduite en 2001 et dite de « phasing » [61], a alors été mise au point et est aujourd'hui largement utilisée pour la calibration des spectres bidimensionnels après l'expérience. Cette technique nécessite l'acquisition d'un spectre pompe-sonde de référence avec un excellent rapport

signal sur bruit. Par ailleurs, afin de pallier une éventuelle erreur de calibration résiduelle à l'issue de cette technique, de l'ordre de la femtoseconde, il a rapidement été proposé une amélioration de cette procédure numérique en y ajoutant une connaissance *a priori* sur la forme du spectre bidimensionnel complexe, menant à une précision de calibration de 100 as [73, 3]. Ce raffinement n'est généralement nécessaire que lorsque le processus étudié, essentiellement des fluctuations d'une même fréquence de résonance, nécessite des spectres d'excellente qualité. Parallèlement à cette calibration post-expérimentale, des techniques ont été proposées afin de procéder à une calibration directe des spectres bidimensionnels. Actuellement, ces procédures n'aboutissent qu'à une précision de calibration de l'ordre de la femtoseconde [27, 57].

Enfin, notons que toutes ces problématiques de calibration sont d'office résolues lorsqu'on dispose d'une technologie permettant le contrôle suffisamment précis des délais et des phases de chaque impulsion, autrement dit si l'on dispose de façonneurs linéaires programmables [134, 51, 103]. Il est possible que le développement de tels outils, dont les AOPDFs, en termes de résolution spectrale principalement, participe à la démocratisation de la spectroscopie multidimensionnelle.

Ce travail de thèse a consisté en l'amélioration d'un spectromètre bidimensionnel dans le moyen infrarouge, construit à partir de notre spectromètre infrarouge particulier, et qui a déjà permis l'observation de spectres bidimensionnels en valeur absolue (c'est-à-dire insensible à une erreur de calibration) en 2007 [104]. Par construction, le spectromètre construit au cours de ce travail est simple, rapide, et offre une excellente résolution spectrale selon les deux axes fréquentiels de 1 cm^{-1} . En outre, ce spectromètre fait appel à une technique itérative inédite pour calibrer les spectres automatiquement et avec une précision inférieure à 100 as. Par ailleurs, une solution très simple et très performante a également été mise en oeuvre pour éliminer la principale source de bruit de l'expérience, provenant de la diffusion des impulsions par l'échantillon.

Des premiers spectres d'absorption bidimensionnelle de HbCO a été extraite une mesure de la fonction de corrélation à deux temps de la vibration CO, qui est une quantité représentative de la dynamique de la protéine, et d'après une méthode proposée en 2006 [85, 118]. Puis, la comparaison de cette quantité avec la fonction de corrélation à deux temps extraites de résultats préliminaires de calculs de spectres issus d'une théorie développée par une équipe collaborant avec le LOB [37] a abouti à des résultats prometteurs, soulignant l'intérêt de la spectroscopie bidimensionnelle comme instrument expérimental utile à l'étude de phénomènes complexes encore mal connus.

L'organisation de ce mémoire est articulée autour de cinq chapitres :

- le chapitre 1 présente et développe un formalisme simplifié, qui permet de

parvenir à une compréhension intuitive des mécanismes et des enjeux des différentes techniques de spectroscopie non-linéaire. L'objectif principal de ce chapitre est de détailler les apports de la spectroscopie bidimensionnelle cohérente et d'expliquer l'intérêt de la géométrie choisie, dite « géométrie pompe-sonde ».

- le chapitre 2 traite de la production et de la détection des impulsions femto-secondes infrarouges. En outre, la construction d'un environnement d'acquisition synchronisé et en continu de multiples signaux expérimentaux sera détaillée. Ce dispositif informatique est spécialement conçu pour pouvoir intégrer facilement de futures expériences, telles que des expériences de contrôle optimal avec un algorithme d'optimisation. Nous réaliserons une étude détaillée de notre spectromètre original et en mesurerons la résolution spectrale.
- le chapitre 3 traite plus spécifiquement de la mesure de la phase spectrale d'une impulsion infrarouge. Après un examen rigoureux de quelques méthodes couramment employées, nous introduirons une méthode originale, adaptation d'une méthode bien connue de mesure de champ complexe à notre spectromètre particulier. Cette technique, nommée CPUFTSI, est particulièrement adapté à la mesure de champs longs (quelques picosecondes) et de faible intensité, et sera donc adaptée à la mesure de champs très façonnés.
- le chapitre 4 est consacré à l'étude expérimentale du dispositif de façonnage linéaire programmable mis au point par la société FASTLITE. Les résultats de ces mesures valideront l'utilisation de ce dispositif pour la mise en place future d'expériences de contrôle cohérent dans HbCO.
- le chapitre 5 détaillera la construction d'un spectromètre bidimensionnel particulier, de résolution spectrale inédite, et possédant la particularité de procéder à la calibration automatique des données à une précision également inédite de 100 as. Des mesures préliminaires de spectres bidimensionnels de HbCO seront présentées, discutées en profondeur, et une première comparaison, prometteuse mais non définitive, avec des résultats théoriques sera effectuée.

Table des matières

1	Impulsions femtosecondes et spectroscopie non-linéaire	19
1.1	Impulsions ultrabrèves	19
1.1.1	Notations	19
1.1.2	Retard de groupe et fréquence instantanée	21
1.1.3	Quelques cas particuliers utiles	23
1.1.4	La détection d'une impulsion femtoseconde	25
1.2	Modèle semi-classique de la réponse non-linéaire	29
1.2.1	Modèle de Bloch de l'interaction entre une impulsion lumineuse et un mélange statistique de particules	30
1.2.2	Développement perturbatif en champ électrique et formulation diagrammatique	32
1.2.3	Vers la spectroscopie femtoseconde : approximation résonante et limite impulsionnelle	34
1.2.4	Directions de propagation des champs non-linéaires rayonnés	36
1.2.5	Considérations sur la non-linéarité en champ et introduction à la spectroscopie non-linéaire	37
1.3	Réponses linéaires et non-linéaires	40
1.3.1	Réponse linéaire d'un milieu à un champ électrique	40
1.3.2	Réponses non-linéaires d'un milieu à un champ électrique	41
1.4	Expériences de spectroscopie infrarouge	45
1.4.1	Spectroscopie linéaire	46
1.4.2	Spectroscopie non-linéaire d'ordre 3	46
2	Impulsion infrarouge : génération, acquisition	63
2.1	Génération des impulsions infrarouges	63
2.1.1	Considérations générales	64
2.1.2	Architecture de nos sources infrarouges	66
2.2	Le spectromètre par upconversion	71
2.2.1	Etat de l'art des spectromètres dans le domaine du moyen infrarouge	71

2.2.2	Le spectromètre par conversion de fréquence	74
2.2.3	Correction de modulation de la phase dans le cas d'im- pulsions infrarouges longues	80
2.2.4	Caractérisation du spectromètre CPU	84
2.3	La détection du spectre converti	88
2.3.1	Cahier des charges	88
2.3.2	Numérisation rapide des spectres et contraintes	89
2.3.3	Alignement du spectromètre	91
2.4	Le dispositif expérimental d'acquisition	93
2.4.1	Le déclenchement synchrone des acquisitions analogiques	98
2.4.2	Le problème du déclenchement du contrôleur ST-133	99
2.4.3	Synchronisation des spectres et les autres signaux	101
2.4.4	Vérification expérimentale de la synchronisation	102
3	Mesure de la phase spectrale d'une impulsion infrarouge	103
3.1	Techniques de mesure de la phase spectrale d'une impulsion in- frarouge	103
3.1.1	Techniques de mesures auto-référencées avec détecteur électronique	104
3.1.2	Mesures linéaires en champ par interférométrie avec une référence	111
3.2	Interférométrie spectrale par transformée de Fourier dans le moyen- infrarouge par upconversion	112
3.2.1	Le champ de référence	113
3.2.2	Expérience d'interférométrie spectrale avec conversion de fréquence	113
3.2.3	Méthode de fonction de transfert complexe	116
3.2.4	Mesure de la fonction de transfert d'un bloc de CaF_2	116
3.3	Calibration du spectromètre à l'aide de la CPUFTSI	118
3.3.1	Formulation du problème	118
3.3.2	Vérification de la calibration à l'aide des raies d'absorp- tion de la vapeur d'eau	120
4	Façonnage dans le moyen infrarouge	123
4.1	Introduction au façonnage programmable des impulsions femtosecondes infrarouges	123
4.1.1	Le façonneur linéaire programmable	125
4.1.2	Introduction aux dispositifs acousto-optiques	126
4.1.3	Le façonnage en géométrie transverse utilisant le Ge-AOM	130
4.1.4	Introduction aux AOPDF	136
4.2	Fonctionnement du Dazzler infrarouge	141

4.2.1	Le couplage acousto-optique dans le dazzler au calomel	142
4.2.2	Expression de la propagation du faisceau diffracté	145
4.2.3	Résolution de l'équation de propagation et grandeurs caractérisant l'AOPDF	150
4.3	Caractérisations expérimentales de dazzlers infrarouges	154
4.3.1	La calibration du dazzler	154
4.4	Etude expérimentale d'un dazzler	162
4.4.1	Mesures de l'efficacité de diffraction	165
4.4.2	Mesures des capacités de façonnage	175
5	Expérience de spectroscopie bidimensionnelle cohérente en géométrie pompe-sonde	195
5.1	Introduction et problématiques	196
5.1.1	Dimensionnement de l'expérience	198
5.1.2	Simplifications dues à la géométrie pompe-sonde	199
5.1.3	Stratégies d'échantillonnage de la fonction $S(\tau, \omega_t)$	201
5.2	Echantillonner la carte $S(\tau, \omega_t)$ selon l'axe τ	202
5.2.1	Contrôle de la phase et des délais par un façonneur d'impulsion	202
5.2.2	La mesure du délai par interférométrie spectrale	203
5.2.3	La mesure du délai τ par interférométrie temporelle	204
5.3	Détermination du délai τ nul et de la différence de CEP	212
5.3.1	Le « phasing » : Technique de détermination indirecte par comparaison avec un spectre pompe-sonde	214
5.3.2	Détermination du délai nul et du déphasage constant de l'interféromètre par auto-corrélation temporelle	217
5.3.3	Démonstration expérimentale : spectroscopie bidimensionnelle d'une impulsion infrarouge	229
5.4	Considérations sur le signal expérimental	235
5.4.1	La correction de la modulation de phase	235
5.4.2	Examen des signaux collectés par le spectromètre	236
5.4.3	Elimination du signal de diffusion des pompes	243
5.4.4	Considérations sur les autres sources de bruit	247
5.5	Résultats expérimentaux et physique sondée par la spectroscopie bidimensionnelle	249
5.5.1	Introduction à la physique sondée par la spectroscopie bidimensionnelle	249
5.5.2	L'échantillon HbCO	253
5.5.3	Le signal expérimental	257

Liste des acronymes

CEP (Carrier Enveloppe Phase) : Phase de la fréquence porteuse d'une impulsion par rapport au centre de l'enveloppe.

FTSI (Fourier Transform Spectral Interferometry) : Méthode de traitement numérique des franges d'interférences spectrales.

$\mathbf{R}^{(3)}(\tau, \mathbf{T}, \mathbf{t})$: Notation des fonctions réponses ordonnées en temps des expériences non-linéaires d'ordre 3.

$\Xi^{(3)}(\tau, \mathbf{T}, \mathbf{t})$: Notation des fonctions réponses symétrisées des expériences non-linéaires d'ordre 3.

$\mathbf{R}_{\mathbf{R}}^{(3)}(\tau, \mathbf{T}, \mathbf{t})$: Dans la géométrie BOXCARS (détection suivant la direction $-\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c$), fonction réponse ordonnée en temps, rephasante, définie sur le demi-axe $\tau > 0$.

$\mathbf{R}_{(3)\mathbf{NR}}(\tau, \mathbf{T}, \mathbf{t})$: Dans la géométrie BOXCARS (détection suivant la direction $-\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c$), fonction réponse ordonnée en temps, non-rephasante, définie sur le demi-axe $\tau < 0$.

$\mathbf{R}_{(3)\mathbf{PS}}(\tau, \mathbf{T}, \mathbf{t})$: Dans la géométrie pompe-sonde, fonction réponse ordonnée en temps, symétrisée par rapport aux deux premières impulsions de pompe, symétrique en τ .

CPU (Chirped-Pulse Upconversion) : Méthode de conversion d'un champ infrarouge dans le domaine visible par mélange non-linéaire à trois ondes avec une impulsion très étirée.

CPUFTSI (CPU-FTSI) : Méthode de traitement numérique des franges d'interférences spectrales de deux impulsions converties dans le domaine visible par

CPU.

FROG (Frequency Resolved Optical Gating) : Méthode de mesure de champ complexe par l'enregistrement de l'interférogramme traité par un algorithme itératif, où le filtre temporel est créé par effet Kerr.

SHG-FROG (Second-Harmonic-Generation-FROG) : Méthode FROG où le filtre temporel est créé par un processus non linéaire quadratique impliquant une réplique du champ retardée.

SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction) : Technique de mesure d'un champ de phase spectrale auto-référencée où deux répliques du champ, séparées d'un délai fixe et mélangées avec une impulsion très étirée, fournissent deux impulsions spectralement et temporellement séparées dont on analyse les interférences spectrales.

ZAPSPIDER (Zeros-Additional-Phase-SPIDER) : Technique SPIDER, mais où deux répliques de l'impulsion étirée, séparées d'un délai fixe et mélangées avec le champ à analyser, fournissent deux impulsions spectralement séparées et synchrones. L'introduction d'un second délai permet ensuite l'analyse des franges d'interférences spectrales. Adapté à la mesure de champs longs. N'introduit pas de dispersion dans le champ à analyser.

TEASPIDER (Time-Encoded-Arrangement-SPIDER) : Technique SPIDER, mais où deux répliques de l'impulsion étirée, séparées d'un délai variable et mélangées avec le champ à analyser, fournissent deux répliques spectralement séparées et synchrones. Après enregistrement du spectre en fonction du délai, un traitement de Fourier permet d'extraire le champ complexe. Insensible à la calibration du spectromètre.

AOPDF (Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter, ou dazzler) : Technologie de façonnage linéaire programmable par mélange acousto-optique en géométrie colinéaire dans un cristal anisotrope optique et acoustique.

4f-Ge-AOM (4f Ge-Acousto-Optic Modulator) : Technologie de façonnage linéaire programmable dans le moyen infrarouge par mélange acousto-optique en géométrie transverse en plaçant un modulateur acousto-optique dans le plan de Fourier d'une ligne 4f.

Chapitre 1

Impulsions femtosecondes et spectroscopie non-linéaire

1.1 Impulsions ultrabrèves

Cette première partie décrit en premier lieu les outils mathématiques utilisés pour représenter des impulsions ultrabrèves. Quelques quantités simples et aisément interprétables en termes physiques seront dans un second temps extraites, qui serviront tout au long du travail à une compréhension intuitive des expériences. Enfin, quelques considérations relatives aux détecteurs utilisés pour mesurer des impulsions ultracourtes mèneront à une expression formelle des signaux expérimentaux. L'exploitation de la forme de cette expression sera à l'origine de la plupart des techniques de mesures.

1.1.1 Notations

En tout point, le champ électrique est une fonction du temps, réelle, et notée $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Pour simplifier les notations, nous considérerons dans la suite de cette partie un champ scalaire, soit une des projections du champ sur un axe d'une base de l'espace. De même, nous omettrons de mentionner la dépendance en $\vec{r}$ mais elle sera sous-entendue. Est associée à ce champ $E(t)$ sa décomposition sur la base des ondes monochromatiques $\{e^{-i\omega t}\}$, qui est une fonction complexe $E(\omega)$ obtenue par une transformée de Fourier [64] :

$$E(t) = \mathcal{F}[E(\omega)](t) = \int E(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (1.1)$$

où $E(\omega)$ est défini réciproquement par :

$$E(\omega) = \mathcal{F}^{-1}[E(t)](\omega) = \int E(t)e^{i\omega t} dt \quad (1.2)$$

Comme le champ électrique est une grandeur réelle, le champ $E(\omega)$ vérifie la relation $E(\omega) = E(-\omega)^*$, aussi ce champ $E(\omega)$ pourra-t-il se déduire de sa connaissance sur le seul demi-axe des fréquences positives. Ceci justifie qu'on introduise un champ complexe $\mathcal{E}(\omega)$, quantité minimale nécessaire à la connaissance de $E(\omega)$, défini tel que

$$\mathcal{E}(\omega) = 2\Theta(\omega)E(\omega) \quad (1.3)$$

Où $\Theta(\omega)$ est la fonction d'Heaviside. Aussi le champ électrique s'écrit-il :

$$E(\omega) = \frac{1}{2}(\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}(-\omega)^*) \quad (1.4)$$

Introduisons le champ analytique $\mathcal{E}(t)$, à valeurs complexes :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{F}[\mathcal{E}(\omega)](t) \quad (1.5)$$

Ce champ analytique $\mathcal{E}(t)$ est la partie du champ réel $E(t)$ ne contenant que les contributions des fréquences positives. Il est facile de vérifier que :

$$\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{E}(-\omega)^*](t) = \mathcal{E}(t)^* \quad (1.6)$$

Et alors le champ $E(t)$ se déduit du champ analytique facilement :

$$E(t) = \frac{1}{2}(\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}(t)^*) = \Re \mathcal{E}(t) \quad (1.7)$$

Pour résumer, le champ analytique se déduit du champ réel par l'opération suivante :

$$E(t) \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} E(\omega) \xrightarrow{2\Theta(\omega)} \mathcal{E}(\omega) \xrightarrow{\mathcal{F}} \mathcal{E}(t) \quad (1.8)$$

Puis, on introduit l'amplitude temporelle $|\mathcal{E}(t)|$ et la phase temporelle $\Phi(t)$ de l'impulsion, définies telles que :

$$\mathcal{E}(t) = |\mathcal{E}(t)|e^{-i\Phi(t)} \quad (1.9)$$

De même, on définit l'amplitude spectrale $|\mathcal{E}(\omega)|$ et la phase spectrale $\phi(\omega)$:

$$\mathcal{E}(\omega) = |\mathcal{E}(\omega)|e^{i\phi(\omega)} \quad (1.10)$$

En définitive, nous disposons de quatre fonctions réelles, dont deux dans le domaine temporel et deux dans le domaine spectral, et qui sont utiles pour représenter les impulsions. Très souvent, on considère alors le développement de Taylor de la phase spectrale au voisinage de la fréquence centrale ω_0 du spectre, soit :

$$\phi(\omega) = \phi^{(0)} + \phi^{(1)}(\omega - \omega_0) + \frac{\phi^{(2)}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\phi^{(3)}}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (1.11)$$

En particulier, le terme $\phi^{(2)}$ est appelé étirement, ou dérive linéaire de fréquence, de l'impulsion. Enfin, on définit la fréquence instantanée (dans le domaine temporel), par la relation :

$$\Omega(t) = \frac{\partial \Phi}{\partial t}(t) \quad (1.12)$$

1.1.2 Retard de groupe et fréquence instantanée

A partir du champ complexe, nous allons maintenant formaliser certains des riches liens qui existent entre des grandeurs définies dans l'espace des t ou des ω , et qui nous seront très utiles par la suite. Nous considérerons des champs normalisés en énergie, tels que

$$\int |\mathcal{E}(t)|^2 dt = \int |\mathcal{E}(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = 1 \quad (1.13)$$

Le point de départ est de considérer que ces fonctions $|\mathcal{E}(t)|^2$ et $|\mathcal{E}(\omega)|^2$ définissent des distributions de probabilité sur les axes temporels et fréquentiels. Cette remarque ouvre des perspectives en termes d'interprétation physique de certains moments de ces distributions.

Grandeurs liées à la phase spectrale

Soit la valeur moyenne de t , $\langle t \rangle$, sur la distribution définie par l'intensité temporelle, qui représente le barycentre dans le temps de l'impulsion. Sans détailler le calcul, il advient que [64] :

$$\langle t \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} t |\mathcal{E}(t)|^2 dt \quad (1.14)$$

$$= \left\langle \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \right\rangle_{\omega} \quad (1.15)$$

Le calcul fait intervenir la fonction $\tau_g(\omega) = \frac{d\phi(\omega)}{d\omega}$, qu'on nomme retard de groupe. La fonction retard de groupe $\tau_g(\omega)$ est une fonction qui à chaque fréquence ω associe un instant d'arrivée dans le profil temporel de l'impulsion [99, 64]. L'interprétation immédiate de cette formule est que le barycentre tem-

porel de l'impulsion correspond à la moyenne du retard de groupe sur la distribution définie par le spectre $|\mathcal{E}(\omega)|^2$. Lorsque l'impulsion a une phase spectrale linéaire $\phi(\omega) = \tau\omega$, alors ce retard de groupe $\tau_g(\omega)$ est constant, et vaut simplement le délai τ de l'impulsion par rapport à l'instant $t=0$. Ce qui se retrouve d'une autre manière :

$$\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{E}(t - \tau)](\omega) = e^{i\omega\tau} \cdot \mathcal{E}(\omega) \quad (1.16)$$

Toutefois, la phase spectrale peut ne pas être linéaire, auquel cas les termes non-linéaires sont responsables d'une distribution non constante des temps d'arrivée des fréquences, ce qui influe sur le profil temporel de l'impulsion et, entre autres, sur sa durée. Alors, on peut s'intéresser à la variance de la distribution $|\mathcal{E}(t)|^2$, représentative de la durée de l'impulsion, on aboutit à [64] :

$$\Delta t^2 = \Delta t_{\phi'=0}^2 + \Delta \tau_g^2 \quad (1.17)$$

où la variance du retard de groupe, prise sur la distribution $|\mathcal{E}(\omega)|^2$ s'écrit :

$$\Delta \tau_g^2 = \langle \left(\frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \right)^2 \rangle - \left\langle \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \right\rangle^2 \quad (1.18)$$

La variance de l'impulsion temporelle est donc la somme d'un terme minimal, limité par le spectre de l'impulsion, et de la variance du retard de groupe, qui provient de la partie non-linéaire de la phase spectrale. Cette formule peut être illustrée par un exemple très simple : pour un spectre gaussien, la durée de l'impulsion est minimale lorsque toutes les fréquences du spectre sont synchrones : dans ce cas, elles interfèrent plus rapidement de manière destructive, donc l'enveloppe temporelle est plus fine et l'impulsion plus courte.

Grandeurs issues de la phase temporelle

De même, l'examen des moments de la distribution spectrale d'énergie permet d'isoler des paramètres décrivant l'impulsion. Ainsi, la valeur moyenne $\langle \omega \rangle$ sur la distribution $|E(\omega)|^2$, ou fréquence centrale, s'écrit

$$\langle \omega \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega |\mathcal{E}(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi} \quad (1.19)$$

$$= \left\langle \frac{d\Phi(t)}{dt} \right\rangle_t \quad (1.20)$$

$$(1.21)$$

où le calcul fait apparaître la fréquence instantanée de l'impulsion dans le domaine temporel $\Omega(t) = \frac{d\Phi}{dt}(t)$. Le lien avec ce qui a été dit précédemment est

évident : la fréquence instantanée $\Omega(t)$ est la somme (pondérée par la distribution $|E(\omega)|^2$) de toutes les fréquences dont le retard de groupe vaut t . Toutes les fréquences du spectre sont réparties dans le temps, et à chaque instant la fréquence vaut $\Omega(t)$. La moyenne dans le temps de $\Omega(t)$ vaut donc la moyenne des fréquences, soit ω_0 .

1.1.3 Quelques cas particuliers utiles

L'impulsion limitée par transformée de Fourier

L'impulsion limitée par transformée de Fourier est le cas particulier d'une impulsion gaussienne à phase spectrale linéaire : c'est l'impulsion la plus courte possible, où toutes les fréquences sont synchrones dans le temps. En effet, le processus d'interférences destructives entre les fréquences spectrales, responsable de la formation d'une enveloppe limitant la durée d'une impulsion, est le plus efficace si ces fréquences sont synchrones, d'où le fait que l'impulsion la plus courte coïncide avec une phase spectrale linéaire. La fréquence instantanée est alors constante dans le temps et vaut $\Omega(t) = \omega_0$, la fréquence centrale de l'impulsion.

Le retard de groupe

Le retard de groupe $\tau_g(\omega)$ est une fonction qui à chaque fréquence ω associe un instant d'arrivée dans le profil temporel de l'impulsion [64].

Impulsion étirée S'il n'y a qu'une seule fréquence, ω_0 , vérifiant $\tau_g(\omega) = \tau_0$, alors le champ $\mathcal{E}(t)$ est, au voisinage de τ_0 , un champ monochromatique oscillant à la fréquence ω_0 . C'est le cas des impulsions étirées où $\tau_g(\omega) = \phi^{(1)} + \phi^{(2)}(\omega - \omega_0)$. On trouve que $\Omega(t) = \omega_0 + \frac{t}{\phi^{(2)}}$, ce que nous retrouverons par un calcul rigoureux plus tard, dans le cas d'un étirement important.

Impulsion de phase spectrale cubique Si l'impulsion possède une phase spectrale purement cubique :

$$\phi(\omega) = \frac{\phi^{(3)}}{6}(\omega - \omega_0)^3 \quad (1.22)$$

Alors son retard de groupe est symétrique par rapport à ω_0 :

$$\tau_g(\omega) = \frac{\phi^{(3)}}{2}(\omega - \omega_0)^2 \quad (1.23)$$

Donc il existe deux fréquences spectrales de retard de groupe τ_0 :

$$\tau_g^{-1}(\tau_0) = \omega_0 \pm \sqrt{\frac{2\tau_0}{\phi^{(3)}}} \quad (1.24)$$

Pour une impulsion gaussienne, ces fréquences ont le même poids et alors la fréquence instantanée est constante et vaut $\Omega(t) = \omega_0$. Mais dans le temps les fréquences sont réparties par paires de fréquences synchronisées, ce qui apparait sur les diagrammes de Wigner : ce couplage temps-fréquence particulier a été utilisé en microscopie non-linéaire au LOB pour multiplexer dans le temps la détection de signaux de fluorescence [83].

Impulsion à grande dérive linéaire de fréquence

Un cas important pour la suite est celui d'une impulsion gaussienne à grande dérive linéaire de fréquence. Partons d'une impulsion limitée par transformée de Fourier, dont le champ analytique s'écrit :

$$\mathcal{E}(t) = e^{-i\omega_0 t} \cdot e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{t}{\sigma_t}\right)^2} \quad (1.25)$$

Où σ_t est la variance de l'intensité du champ. Ajoutons maintenant une dérive de fréquence, paramétrée dans le domaine spectral par un coefficient $\phi^{(2)}$:

$$\mathcal{E}(\omega) = e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{4\sigma_\omega^2}} \cdot e^{+i\frac{\phi^{(2)}}{2}(\omega-\omega_0)^2} \quad (1.26)$$

Où on a la relation $\sigma_t \sigma_\omega = \frac{1}{2}$. Le calcul de $\mathcal{E}(t)$ a lieu par transformée de Fourier et donne :

$$\mathcal{E}(t) = \sqrt{\frac{\sigma_t}{\sigma_t'}} \cdot e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{t}{\sigma_t'}\right)^2} e^{-i\omega_0 t} \quad (1.27)$$

Où on définit la variance (complexe) $\sigma_t'^2 = \sigma_t^2 - i\frac{\phi^{(2)}}{2}$. La phase temporelle du champ, qui est la partie oscillante, vaut alors :

$$\Phi(t) = \omega_0 t + \frac{\phi^{(2)}}{2(4\sigma_t^4 + \phi^{(2)2})} t^2 \quad (1.28)$$

Dans le cas d'une impulsion très étirée, où $\phi^{(2)} \gg \sigma_t^2$, la phase temporelle vaut alors

$$\Phi(t) = \omega_0 t + \frac{t^2}{2\phi^{(2)}} \quad (1.29)$$

Et la fréquence instantanée vaut $\Omega(t) = \omega_0 + \frac{t}{\phi^{(2)}}$, ce qui rejoint le résultat que nous avons trouvé plus haut de manière intuitive.

D'autre part, on peut également calculer la largeur à mi-hauteur de l'impul-

sion étirée. Notant $\Delta t_{\frac{1}{2}}(0)$ la largeur à mi-hauteur en intensité de l'impulsion limitée par transformée de Fourier, cette dernière devient, toujours dans le cas d'une impulsion fortement étirée :

$$\Delta t_{\frac{1}{2}}(\phi^{(2)}) = \Delta t_{\frac{1}{2}}(0) \cdot \sqrt{1 + \frac{16(\ln 2)^2 \phi^{(2)2}}{\Delta t_{\frac{1}{2}}(0)^4}} \quad (1.30)$$

$$\Delta t_{\frac{1}{2}}(\phi^{(2)}) \approx 4\ln(2) \frac{\phi^{(2)}}{\Delta t_{\frac{1}{2}}(0)} \quad (1.31)$$

Dans notre expérience, nous ferons appel à une impulsion fortement étirée. Cette impulsion est issue d'une impulsion limitée par transformée de Fourier dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 100 fs, et de spectre centré en 800nm ($\omega_0 = 2355\text{ps}^{-1}$). Une dérive de fréquence y est ajoutée, de paramètre $\phi^{(2)} = 4\text{ps}^2$. Alors, la largeur à mi-hauteur de cette impulsion vaut 110ps.

1.1.4 La détection d'une impulsion femtoseconde

Au cours de ce qui suit, quelques propriétés des signaux expérimentaux provenant des impulsions courtes sont examinées. Les principes des expériences d'interférométrie temporelle ou spectrale découlent de ces propriétés. En dernier lieu, un algorithme puissant de mesure d'un champ femtoseconde sera présenté en détail, car il sera largement utilisé par la suite.

Détection et signal

Détection quadratique des impulsions femtosecondes Au cours de nos expériences, les détecteurs optiques que nous utiliserons posséderont une propriété commune qu'il est utile de présenter dès maintenant. Les détecteurs simples (uniquement à base de composants électroniques) ont un temps réponse bien trop lent pour échantillonner les oscillations optiques rapides (à 700 nm et à 5 μm), aussi le résultat d'une mesure électronique au premier ordre est nul. Les détecteurs les plus sensibles sont donc quadratiques en champ, et la mesure a lieu durant un temps long devant la durée d'une impulsion femtoseconde. Le résultat s'écrit [64] :

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}(t)|^2 dt \quad (1.32)$$

Seuls les termes de $|\mathcal{E}(t)|^2$ stationnaires fournissent un signal dont l'intégration dans le temps est non nulle. Définissons alors le produit d'intercorrélacion de

deux fonctions $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ tel que :

$$f(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_1(t) \mathcal{E}_2^*(t - \tau) dt \quad (1.33)$$

$$f(\tau) = [\mathcal{E}_1(t) \otimes \mathcal{E}_2^*(-t)](\tau) \quad (1.34)$$

La fonction f est, de manière équivalente, le produit de convolution entre $\mathcal{E}_1(t)$ et $\mathcal{E}_2^*(-t)$. Dans toute la suite, on notera $\otimes$ les produits de convolution. Les contributions qui participent à S deviennent alors :

$$S = [\mathcal{E}(t) \otimes \mathcal{E}^*(-t)](0) \quad (1.35)$$

Le signal délivré par un détecteur quadratique lent est l'autocorrélation du champ, prise au délai nul. Ce signal ne donne accès qu'à l'énergie d'une impulsion, ce qui est bien insuffisant.

Détection quadratique de deux impulsions Lorsque le détecteur reçoit la somme de deux impulsions $\mathcal{E}_1(t)$ et $\mathcal{E}_2(t)$, qu'on suppose retardée d'un délai τ par rapport au centre de l'impulsion $\mathcal{E}_1$, le signal fournit par ce détecteur s'écrit en fonction de τ :

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}_1(t) + \mathcal{E}_2(t - \tau)|^2 dt \quad (1.36)$$

Si nous notons S_1 et S_2 les autocorrélations, prises en 0, de chacun des deux champs isolés, alors le signal total se réécrit :

$$S(\tau) = S_1 + S_2 + \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_1(t) \mathcal{E}_2^*(t - \tau) dt + cc \quad (1.37)$$

En exprimant ce signal à l'aide de la fonction f d'intercorrélation entre les champs $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$:

$$I(\tau) = S_1 + S_2 + f(\tau) + f^*(\tau) \quad (1.38)$$

En conclusion, dans le cas de deux impulsions séparées d'un délai τ , un détecteur quadratique lent restitue le terme interférométrique, stationnaire, sous la forme de la fonction d'intercorrélation des deux impulsions prise au point τ . Cette fonction n'est non nulle que lorsque les supports spectraux des deux impulsions ne sont pas disjoints [89]. En un point τ choisi, la valeur de la fonction en τ n'est non nulle que si les deux impulsions se recouvrent temporellement.

Analyse spectrale à partir du signal de corrélation

Dans le cas où les deux impulsions proviennent de deux répliques d'une même impulsion, l'enregistrement de la fonction $S(\tau)$ fournit la fonction d'au-

to correlation de l'impulsion d'origine. Par transformée de Fourier, on obtient le spectre de celle-ci $I(\omega) = |\mathcal{E}(\omega)|^2$ [49], ce qui ne donne toujours pas accès à la phase de l'impulsion.

Dans le cas où on enregistre cette fonction $S(\tau)$ lorsqu'il y a deux impulsions différentes, on obtient un signal naturellement interférométrique dont la transformée de Fourier s'écrit :

$$S(\omega) = 2\pi(S_1 + S_2)\delta(\omega) + \mathcal{E}_1(\omega)\mathcal{E}_2^*(\omega) + \mathcal{E}_1^*(-\omega)\mathcal{E}_2(-\omega) \quad (1.39)$$

Où $\delta(\omega)$ est la distribution de Dirac. Si l'une des impulsions, $\mathcal{E}_2$, est connue en amplitude et en phase, alors cette impulsion sert de référence pour la mesure du champ complexe $\mathcal{E}_1$ qu'on peut parfaitement déterminer par la relation :

$$\mathcal{E}_1(\omega)\mathcal{E}_2^*(\omega) = S(\omega > 0) \quad (1.40)$$

Lorsqu'on enregistre la fonction $S(\tau)$ en échantillonnant selon τ , on effectue de l'interférométrie temporelle. Cette méthode de mesure d'un champ complexe, si elle offre certains avantages en terme de résolution, demande un échantillonnage précis selon la variable τ avec une précision interférométrique, ce qui constitue un frein à la réalisation d'expériences plus complexes.

Un algorithme puissant pour retrouver le signal de corrélation complexe

Une alternative à l'échantillonnage temporel repose sur l'interférométrie spectrale [42, 117]. Cette méthode utilise un spectromètre dispersif qui sépare spatialement les différentes composantes spectrales et effectue optiquement, avant la mesure par les détecteurs intégrateurs, la transformée de Fourier de l'impulsion incidente [64]. On place derrière ce système dispersif une barrette de détecteurs, chacun collectant une fréquence optique. Quand il y a deux impulsions $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$, le signal intégré par les détecteurs s'écrit :

$$I(\omega) = |\mathcal{E}_1(\omega) + \mathcal{E}_2(\omega)e^{i\omega\tau}|^2 \quad (1.41)$$

$$I(\omega) = |\mathcal{E}_1(\omega)|^2 + |\mathcal{E}_2(\omega)|^2 + 2\Re[\mathcal{E}_1(\omega)\mathcal{E}_2^*(\omega)e^{-i\omega\tau}] \quad (1.42)$$

A l'inverse de l'interférométrie temporelle, qui isole directement le signal interférométrique, la transformée de Fourier de ce signal contient quatre termes :

$$g(t) = \mathcal{F}[I(\omega)](t) = [\mathcal{E}_1(t) \otimes \mathcal{E}_1^*(-t)](t) + [\mathcal{E}_2(t) \otimes \mathcal{E}_2^*(-t)](t) + f(t-\tau) + f^*(-t-\tau) \quad (1.43)$$

Il y a donc quatre fonctions de supports temporels différents, qui sont les auto-corrélations de chaque impulsion, et deux fonctions d'intercorrrelation temporelle complexes. L'objet de cette partie est d'étudier les différents supports dans le domaine temporel, afin, lorsque cela est possible, d'isoler un des termes d'intercorrrelation temporelle : cette démarche est le principe de fonctionnement de l'algorithme FTSI [89], qui constitue un algorithme puissant pour extraire un de ces termes interférométriques dans le domaine spectral (la fonction $f(t - \tau)$ ou son conjugué « renversé » $f^*(-t - \tau)$).

Deux impulsions courtes Lorsque les deux impulsions sont courtes, de même durée à mi-hauteur T , chaque terme a un support de largeur environ $3T$ [89]. En imposant un délai $\tau > 3T$, les termes d'intercorrrelations temporelles ont des supports disjoints de ceux des autres termes, et alors :

$$g(t > 3T) = f(t - \tau) \quad (1.44)$$

A la condition d'imposer un délai τ suffisant, le signal $g(t)$ vaut exactement, sur l'intervalle $[3T; \infty]$, l'intercorrrelation des impulsions (dont le support est contenu dans cet intervalle). Comme, dans le domaine spectral, un délai τ équivaut à une modulation, des franges spectrales apparaissent sur le spectromètre si ce délai est non nul.

Une impulsion courte et une impulsion longue et causale Notons T_1 la durée de l'impulsion courte, et T_2 la durée de l'impulsion longue et causale. Alors la contrainte $\tau > 3T_2$ imposerait un délai dont l'inverse pourrait être inférieur à la résolution du spectromètre. Cependant, si on a mesuré indépendamment les valeurs $I_1(\omega)$ et $I_2(\omega)$, alors on peut soustraire les autocorrélations des deux champs et le résultat s'écrit :

$$g(t) = f(t - \tau) + f^*(-t - \tau) \quad (1.45)$$

Comme l'impulsion est causale, les fonctions d'intercorrrelation ont des domaines disjoints dans le temps pour $\tau > 3T_1$. Alors :

$$g(t > 3T_1) = f(t - \tau) \quad (1.46)$$

Dans ce cas, il n'y a plus besoin d'imposer un délai τ long pour isoler chacun des termes d'intercorrrelation. Ce deuxième cas est très intéressant expérimentalement puisque les expériences femtosecondes étudient en particulier des phénomènes cohérents, qui sont responsables de rayonnements de tels champ, longs et causaux [89].

Extraction d'un terme de corrélation Après avoir isolé le support d'un terme interférométrique $f(t)$ dans le domaine temporel, on peut alors le sélectionner en fenêtrant le signal dans le domaine temporel [132, 89]. Cette opération a lieu avec l'aide d'une fonction porte que l'expérimentateur fournit :

$$f(t) = \Pi(t) \cdot g(t) \quad (1.47)$$

Dans le cas idéal où la transformée de Fourier de la fonction porte, $\Pi(\omega)$, est une distribution de Dirac, on obtient par transformée de Fourier inverse :

$$f(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) \mathcal{E}_2^*(\omega) e^{i\omega\tau_0} \quad (1.48)$$

Lorsqu'une des impulsions, par exemple $\mathcal{E}_2$, est parfaitement connue, nous dirons qu'elle sert de référence à la détection homodyne de l'impulsion signal [89]. Alors il suffit de diviser le signal par l'impulsion de référence et de soustraire la phase linéaire $\omega\tau_0$, et on obtient le champ complexe $\mathcal{E}_1(\omega)$. Ce traitement des franges spectrales par transformée de Fourier sera désigné par la suite algorithme FTSI.

Dans la réalité, la forme de la fonction porte $g(t)$ doit préserver au mieux le signal du bruit à hautes fréquences et de la perte de résolution introduits par ce fenêtrage dans le domaine temporel. Nous verrons plus tard qu'un bon compromis consiste à utiliser une fenêtre hypergaussienne aussi large que possible.

En conclusion, cette partie a permis d'effectuer un bref rappel des outils mathématiques que nous utiliserons pour modéliser les impulsions et le signal expérimental collecté par des détecteurs à temps de réponse lent devant la période optique. Deux aspects particulièrement importants sont :

- une impulsion électrique peut, sans perte d'information, être entièrement caractérisée par son champ analytique complexe.
- pour tous nos détecteurs, le signal mesuré peut toujours être écrit en terme de fonction de corrélation dans le domaine temporel. Lorsque plusieurs impulsions sont utilisées, cette formulation fait apparaître des termes d'intercorrélation des impulsions qui peuvent coder sous forme d'un signal stationnaire un signal optique rapide.

1.2 Modèle semi-classique de la réponse non-linéaire

En mécanique quantique, on décrit habituellement un état pur par un vecteur d'état $|\psi\rangle$, simple à manipuler, plutôt que par l'opérateur de projection associé $|\psi\rangle\langle\psi|$, ce qui serait rigoureusement équivalent [97]. Dans le cas d'un mélange statistique, le vecteur d'état devient une densité de probabilité de

vecteurs d'état, complexe à manipuler, tandis que le projecteur trouve son équivalent statistique dans l'opérateur densité. Deux propriétés importantes de l'opérateur densité sont, d'une part, qu'il peut être formalisé pour un sous-ensemble du système (au travers de l'opérateur densité réduit), ce qui est parfaitement adapté à la description de systèmes quantiques plongés dans un environnement extérieur. D'autre part, l'opérateur densité peut être formulé dans une base telle que la connexion avec la physique classique est immédiate [101].

L'objet de cette partie est de rappeler quelques éléments de la modélisation de l'interaction laser-matière dans le cas d'un mélange plongé dans un environnement extérieur. On pourra trouver dans la littérature une présentation plus complète du modèle présenté [64]. Dans cette partie, nous adopterons le formalisme de Bloch, usant du modèle des constantes de temps de relaxation pour décrire l'évolution des termes de l'opérateur densité plongé dans un bain thermique. Par ailleurs, un formalisme de l'évolution de l'opérateur densité reposant sur l'utilisation des diagrammes de Feynman sera introduit : cette approche diagrammatique constituera un outil puissant et intuitif pour construire et comprendre le signal expérimental issu d'une expérience de spectroscopie non-linéaire.

1.2.1 Modèle de Bloch de l'interaction entre une impulsion lumineuse et un mélange statistique de particules

Le modèle de Bloch décrit de manière simple l'évolution de l'opérateur densité. Généralement, on note $\hat{\sigma}$ l'opérateur densité réduit d'un mélange et H_0 l'hamiltonien du système isolé. L'équation d'évolution du système s'écrit :

$$i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{\sigma}] + i\hbar \left. \frac{d\hat{\sigma}}{dt} \right|_{relax} \quad (1.49)$$

Où, dans la base des états propres de $\hat{H}_0$,

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle \quad (1.50)$$

On appelle les termes diagonaux de l'opérateur densité des « populations » et les termes non-diagonaux des « cohérences ». Pour un mélange statistique S d'états $|\psi(s)\rangle$, chacun étant pondéré d'une probabilité $p(s)$, une cohérence σ_{nm} s'écrit :

$$\sigma_{nm} = \sum_s p(s) \langle n | \psi_s \rangle \langle \psi_s | m \rangle \quad (1.51)$$

Où $p(s)$ est la probabilité que l'état $|\psi_s\rangle$ soit réalisé. La cohérence σ_{nm} représente la corrélation des projections du mélange sur les états propres $|n\rangle$ et $|m\rangle$. Ainsi, s'il existe une certaine relation de phase entre ces projections pour tous les états du mélange, alors la cohérence σ_{nm} est non-nulle.

Le formalisme de Bloch utilise une modélisation très simple du couplage du système à un bain thermique grâce à l'hypothèse d'une relaxation exponentielle, associée aux taux de relaxation Γ_{nm} . La relaxation est alors responsable d'un terme d'évolution dans le temps des cohérences qui s'écrit :

$$\left. \frac{d\sigma_{nm}}{dt} \right|_{relax} = -i\Gamma_{nm}(\sigma_{nm}(t) - \sigma_{nm}^{(0)}) \quad (1.52)$$

Où $\sigma_{nm}^{(0)}$ représente la valeur à l'équilibre de σ_{nm} . A chaque composante de l'opérateur densité est donc associée une fonction de Green G_{nm} , appelée aussi propagateur ou encore réponse percuSSIONNELLE, solution de l'équation différentielle linéaire d'ordre un à coefficient constant [64] :

$$(i\frac{d}{dt} - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm})\sigma_{nm} = -\frac{\delta(t)}{\hbar} \quad (1.53)$$

Cette fonction G_{nm} vaut, dans les domaines fréquentiels et temporels :

$$G_{nm}(\omega) = \frac{-1/\hbar}{\omega - \omega_{nm} + i\Gamma_{nm}} \quad (1.54)$$

$$G_{nm}(t) = \frac{i}{\hbar}\Theta(t)e^{-i\omega_{nm}t - \Gamma_{nm}t} \quad (1.55)$$

Où $\Theta(t)$ est la fonction d'Heaviside. Par ailleurs, l'interaction laser-matière est représentée par le hamiltonien dipolaire électrique $\hat{W}$. Dans l'approximation semi-classique, celui-ci s'écrit :

$$\hat{W}(t) = -\hat{\mu}(t) \cdot E(t) \quad (1.56)$$

$$= -\sum_i \hat{\mu}_i(t) E_i(t) \quad (1.57)$$

Où les indices i désignent les axes spatiaux. Nous supposons dans toute la suite des champs polarisés rectilignes selon le même axe, et noterons $\hat{W}(t) = -\hat{\mu}E(t)$, où $\hat{\mu}$ est la valeur moyenne du dipôle selon la direction de polarisation de $E(t)$. L'équation d'évolution prend alors la forme :

$$i\hbar \frac{d\hat{\sigma}}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{\sigma}] + [\hat{W}, \hat{\sigma}] + i\hbar \left. \frac{d\hat{\sigma}}{dt} \right|_{relax} \quad (1.58)$$

Et en définitive, la solution du système prend la forme générale :

$$\sigma_{nm}(\omega) - \sigma_{nm}^{(0)}(\omega) = G_{nm}(\omega) \cdot \mathcal{F}^{-1} \left[E(t) [\hat{\mu}, \hat{\sigma}(t)] \right] \quad (1.59)$$

$$\sigma_{nm}(t) - \sigma_{nm}^{(0)} = G_{nm}(t) \otimes \left(E(t) [\hat{\mu}, \hat{\sigma}(t)] \right) \quad (1.60)$$

1.2.2 Développement perturbatif en champ électrique et formulation diagrammatique

La structure de cette équation se prête particulièrement bien à un développement perturbatif de l'opérateur densité en puissances du champ électrique $E(t)$. Il est alors développé sous la forme $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}^{(0)} + \hat{\sigma}^{(1)} + \hat{\sigma}^{(2)} \dots$, où chaque ordre correspond à une puissance du champ électrique. Alors, en regroupant les termes de même ordre de grandeur par rapport au champ, il vient [64] :

$$\sigma_{nm}^{(p+1)}(t) = G_{nm}(t) \otimes \left(E(t) \langle n | [\hat{\mu}, \hat{\sigma}^{(p)}(t)] | m \rangle \right) \quad (1.61)$$

$$= G_{nm}(t) \otimes \left(E(t) \sum_l (\mu_{nl} \sigma_{lm}^{(p)}(t) - \sigma_{nl}^{(p)}(t) \mu_{lm}) \right) \quad (1.62)$$

Ecrit sous cette forme, il apparaît qu'un élément quelconque $\sigma_{nm}^{(p+1)}$ de la matrice densité ne reçoit de contribution à son évolution que de la part d'éléments de la matrice densité situé dans la même ligne ou dans la même colonne. En effet, pour arriver à $\sigma_{nm}^{(p+1)}$, il a fallu partir soit de $\sigma_{nl}^{(p)}$, soit de $\sigma_{lm}^{(p)}$.

Dire que l'évolution de la cohérence σ_{nm} est dictée par la cohérence σ_{nl} revient à dire que l'évolution de la composante selon $|n\rangle \langle m|$ de $\hat{\sigma}$ est dictée par la composante $|n\rangle \langle l|$ de $\hat{\sigma}$: on dit que l'action a lieu côté bra. Une autre façon de dire la même chose est de dire que le couplage dipolaire intermédiaire impliqué est μ_{lm} , qui couple les états propres $|l\rangle$ et $|m\rangle$. Comme m désigne l'indice côté bra de σ_{nm} , l'interaction a lieu côté bra. A l'inverse, quand l'évolution de σ_{nm} est dictée par σ_{lm} , on dit que l'action a lieu côté ket.

Chaque terme du développement perturbatif à un ordre N de la matrice densité est donc associé de manière unique à une séquence de N étapes « élémentaires », chacune d'entre elles correspondant à une interaction du champ électrique côté bra ou côté ket (cf figure 1.1). Ces séquences d'étapes sont dites « chemins de cohérence » [101]. Les diagrammes de Feynman représentent ces séquences d'interactions élémentaires et fournissent une approche diagrammatique très utile à la décomposition de l'évolution de l'opérateur densité en ordres du champ électrique.

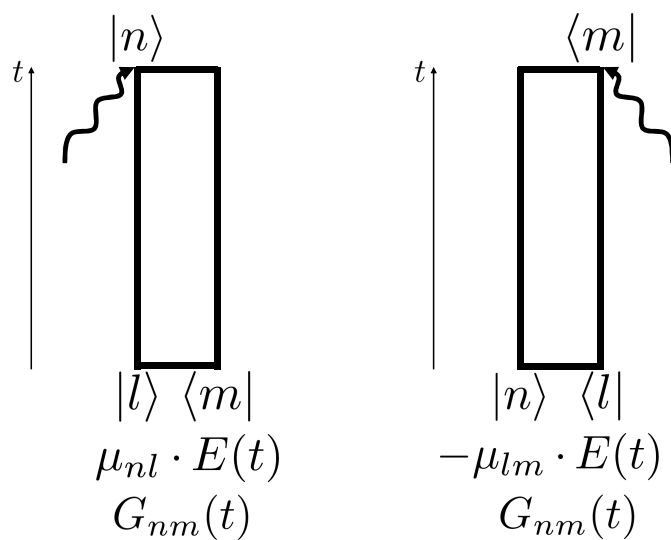


FIGURE 1.1 – Les deux types d’interaction « élémentaire » avec un champ réel : une action côté bra et une action côté ket de la matrice densité. Le sens du temps est codé par une flèche verticale de bas en haut. A gauche, interaction côté ket : l’évolution de la cohérence σ_{nm} est dictée par σ_{lm} par le biais du couplage dipolaire électrique μ_{nl} entre les états propres $|n\rangle$ et $|l\rangle$. A droite, action côté bra : la cohérence σ_{nm} reçoit une contribution de la cohérence σ_{nl} par le biais du couplage dipolaire électrique μ_{lm} entre les états propres $|l\rangle$ et $|m\rangle$. La réponse percussionnelle de σ_{nm} est le propagateur G_{nm} .

1.2.3 Vers la spectroscopie femtoseconde : approximation résonante et limite impulsionnelle

Approximation de l'onde tournante

En spectroscopie, on étudie en général des signaux résonants puisqu'on cherche des informations sur les niveaux d'énergie des systèmes étudiés. Ceci légitime l'emploi de l'approximation de l'onde tournante (Rotating Wave Approximation ou RWA) [64] que nous allons introduire pour un système à deux niveaux d'énergie. D'autre part, comme $k_B T \approx 25 \text{ meV} \ll \hbar \omega_{10} \approx 250 \text{ meV}$, on néglige la distribution statistique de Boltzmann : l'état au repos du système, qui est aussi le terme de dépendance en champ d'ordre nul puisque ce dernier est encore absent, s'écrit alors $\sigma_{nm}^{(0)} = |0\rangle\langle 0|$.

Ecrivons le terme d'ordre un de l'opérateur densité, lorsque le système interagit avec un champ électrique. Le système étant composé de deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$, la matrice densité est de dimension 2 et le terme d'ordre un s'écrit :

$$\hat{\sigma}^{(1)}(\omega) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{01} G_{01}(\omega) \cdot E(\omega) \\ \mu_{10} G_{10}(\omega) \cdot E(\omega) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

L'approximation RWA consiste à ne garder dans le calcul de l'opérateur densité que la partie issue des recouvrements spectraux de $E(\omega)$ avec $G_{10}(\omega)$ et $G_{01}(\omega)$ [64], ce qui conduit à :

$$\hat{\sigma}^{(1)}(\omega) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\mu_{01}}{2} G_{01}(\omega) \cdot \mathcal{E}^*(-\omega) \\ \frac{\mu_{10}}{2} G_{10}(\omega) \cdot \mathcal{E}(\omega) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.64)$$

Dans le domaine temporel, l'approximation RWA mène à :

$$\hat{\sigma}^{(1)}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\mu_{01}}{2} G_{01}(t) \otimes \mathcal{E}^*(t) \\ \frac{\mu_{10}}{2} G_{10} \otimes \mathcal{E}(t) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

Cette approximation sera dès lors supposée vérifiée pour toutes les interactions par la suite. Examinons comment se transpose dans l'approche diagrammatique cette approximation RWA.

Une cohérence quelconque σ_{nm} est associée à une fréquence ω_{nm} qui peut être positive ou négative, ce qui détermine le support de $G_{nm}(\omega)$. Et alors :

- si $\omega_{nm} > 0$: $\mathcal{E}(t)$ est la partie résonante côté ket, et $\mathcal{E}^*(t)$ est la partie résonante côté bra. On parle alors d'absorption (cela ne signifie pas nécessairement une absorption en énergie)
- si $\omega_{nm} < 0$: $\mathcal{E}^*(t)$ est la partie résonante côté ket, et $\mathcal{E}(t)$ est la partie résonante côté bra. De même, on parle de diagrammes d'émission.

On peut alors enrichir les diagrammes de Feynman de telle sorte qu'ils illustrent également les interactions élémentaires résonantes, comme le résume la figure 1.2 : Généralement, la partie résonante est repérée par son vecteur d'onde, $\pm \vec{k}$

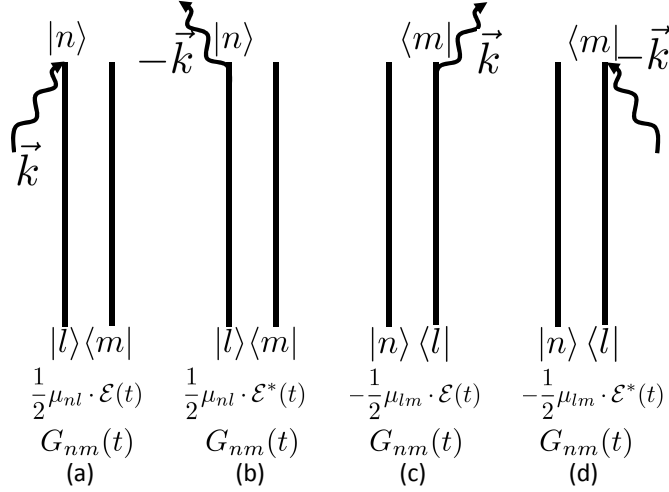


FIGURE 1.2 – Pour une fonction G_{nm} , le signe de ω_{nm} permet de sélectionner les contributions résonantes : si $\omega_{nm} > 0$, les diagrammes (a) et (c) sont résonants. Si $\omega_{nm} < 0$, les diagrammes (b) et (d) sont résonants.

(le champ complexe s'écrit $\mathcal{E}(t)e^{i\vec{k}\vec{r}}$), ce qui permet d'associer une direction de propagation au champ complexe qui interagit efficacement. Ce formalisme des diagrammes de Feynman permet de déterminer facilement la liste des chemins de cohérence résonants qui contribuent à une cohérence arbitraire, pour un ordre en champ optique choisi.

Approximation impulsionnelle

Une dernière approximation couramment utilisée est l'approximation impulsionnelle, qui fait l'hypothèse d'une impulsion infiniment courte. Elle est théoriquement intéressante en ce qu'elle est la limite théorique recherchée au travers de l'usage d'impulsions femtosecondes car le signal généré serait alors directement la réponse impulsionnelle associée à la fonction G sondée. Soit un champ $E(t)$ vérifiant cette condition, qui arrive à l'instant τ et muni d'une CEP ϕ^1 , auquel cas le champ analytique s'écrit $\mathcal{E}(t) = \delta(t - \tau)e^{i\phi}$, on obtient à l'ordre

1. La CEP, pour « Carrier Enveloppe Phase », est la phase à l'origine de la porteuse par rapport au centre temporel de l'enveloppe. C'est donc le terme de phase constant dans l'écriture de la phase spectrale d'une impulsion.

un :

$$\hat{\sigma}^{(1)}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\mu_{01}}{2} G_{01}(t - \tau) e^{-i\phi} \\ \frac{\mu_{10}}{2} G_{10}(t - \tau) e^{i\phi} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

En conclusion, l'interaction non-linéaire entre une impulsion électrique et un système quelconque peut se décrire schématiquement en une liste de chemins de cohérence complexes résonants [55, 67]. Il est important de noter que pour chaque chemin de cohérences, il existe un chemin symétrique (c'est-à-dire faisant appel aux parties analytiques conjuguées de chaque terme du champ et inversant les rôles des bra et ket), assurant que la réponse totale du système reste finalement réelle. L'intérêt des diagrammes de Feynman est par ailleurs double : outre que ceux-ci offrent un moyen simple et rapide de calculer l'évolution d'une cohérence choisie, la représentation des résonances en vecteurs d'onde permet une interprétation immédiate en terme de direction d'émission des différentes contributions non-linéaires, ce que nous abordons dans le paragraphe suivant.

1.2.4 Directions de propagation des champs non-linéaires rayonnés

Jusque-là, par commodité, le terme de dépendance spatiale du champ excitateur $E(t)$ a été omis pour ne pas surcharger les notations. En effet, la phase spatiale du champ excitateur n'a pas d'effet sur le calcul de la matrice densité et il suffit, pour en tenir compte, de remplacer chaque terme $\mathcal{E}(\omega)$ par $\mathcal{E}(\omega) e^{i\vec{k}(\omega)\vec{r} + i\phi}$ dans le calcul de la matrice densité en chaque point du milieu, où ϕ est la CEP du champ. D'autre part, nous n'avons jusque là obtenu l'expression que de l'opérateur densité. Les signaux expérimentaux proviennent, eux, du champ rayonné, lui-même créé en chaque point par la polarisation dont l'expression est, par définition de l'opérateur densité :

$$P(t) = N \cdot \text{Tr}(\hat{\sigma} \hat{\mu}) \quad (1.67)$$

Où N est le nombre de systèmes individuels considérés.

Plaçons-nous en un point $\vec{r}$ fixé, et sélectionnons un ordre n dans le développement perturbatif de l'opérateur densité. D'autre part, choisissons une cohérence $\sigma_{ij}^{(n)}$ dont nous supposons qu'elle participe effectivement à la polarisation d'ordre n , $P^{(n)}(\omega)$. A $\sigma_{ij}^{(n)}$ est donc associée une liste de k chemins de cohérence. Soit p un de ces chemins : celui-ci est composé d'une liste de n termes élémentaires résonants comprenant des termes $\{\mathcal{E}_j(\omega) e^{i\vec{k}_j(\omega)\vec{r} + i\phi_j}\}_j$ et des termes $\{\mathcal{E}_j^*(\omega) e^{-i\vec{k}_j(\omega)\vec{r} - i\phi_j}\}_j$, où $\vec{k}_j$ représente le vecteur d'onde associé au champ considéré, dans l'hypothèse où le champ est la superposition de plusieurs champs pouvant éventuellement se propager dans différentes directions.

La phase acquise lors du chemin p s'écrit donc :

$$\phi_p(\omega, z) = \sum_{j=1}^n \epsilon(j) [\vec{k}_j \vec{r} + \phi_j] \quad (1.68)$$

Où $\epsilon(j)$ vaut ± 1 selon que l'interaction élémentaire est résonante avec $\mathcal{E}_j$ ou $\mathcal{E}_j^*$ [43].

Or, le champ électrique rayonné total d'ordre n est constitué de la somme des champs rayonnés d'ordre n depuis chaque point du milieu. Dans le cas du chemin de cohérence p , la condition d'accord de phase imposera que la contribution correspondante au champ rayonné se propage selon le vecteur d'onde $\vec{k} = \sum_j \epsilon_j \vec{k}_j$. Il est donc très important de remarquer que les différentes contributions au dipôle non-linéaire d'ordre n ont des directions de propagation *a priori* différentes. Les diagrammes de Feynman sont donc également des outils capables de sélectionner les cohérences participant au rayonnement d'un signal non-linéaire dans une direction choisie.

1.2.5 Considérations sur la non-linéarité en champ et introduction à la spectroscopie non-linéaire

Hypothèses sur le système étudié

Nous avons jusque-là évoqué un traitement en puissance d'un champ électrique $E(t)$ sans nous intéresser à ce qu'il pouvait recouvrir. Ce champ $E(t)$ peut ainsi être une impulsion unique assez intense pour exciter une non-linéarité instantanée (comme l'absorption à deux photons, par exemple), mais il peut aussi être, par exemple, la somme de champs différents $E(t) = E_a(t) + E_b(t)$. Alors, le développement en puissance du champ fait apparaître des termes différents :

$$E^2(t) = E_a^2(t) + E_b^2(t) + 2E_a(t)E_b(t) \quad (1.69)$$

Les termes issus de produits de champ de la forme $E_a(t)E_b(t)$ sont à l'origine du signal recherché en spectroscopie non-linéaire. D'autre part, et comme nous allons aborder la description des expériences de spectroscopie non-linéaire, nous allons fixer quelques hypothèses réalistes ayant trait au système physique sondé par nos expériences. Nous supposons un système de trois niveaux d'énergie $\{|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle\}$, dont l'écart en énergie est approximativement constant $\omega_{10} \approx \omega_{21}$. D'autre part, les champs $E(t)$ sont des impulsions de spectre centrés en ω_0 et couvrant les résonances du système mais trop étroits pour exciter directement $\omega_{20} : \Delta\omega \ll 2\omega_0$ (cf figure 1.3).

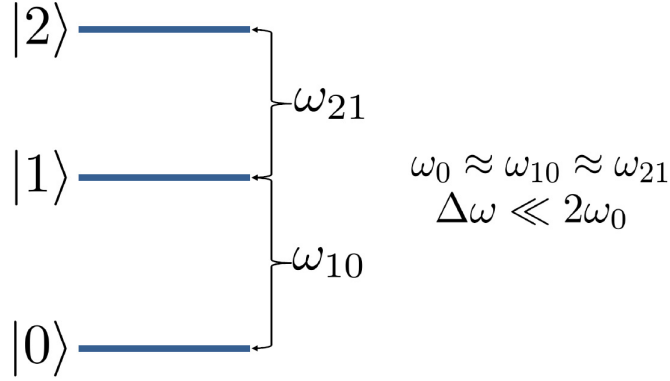


FIGURE 1.3 – Résumé des approximations : le laser est résonant avec les transitions ω_{10} et ω_{21} , mais n'est pas résonant avec la transition ω_{20} .

Calcul de l'opérateur densité à l'ordre deux

En guise d'exemple introductif à la spectroscopie, et pour illustrer l'intérêt des diagrammes de Feynman, soumettons ce système à trois niveaux à une séquence de deux champs femtosecondes, $E_a(t)$ et $E_b(t)$, séparés d'un délai τ et supposés infiniment courts. Dans le domaine temporel, l'expérience est représentée sur la figure 1.4. Comme mentionné précédemment, la première

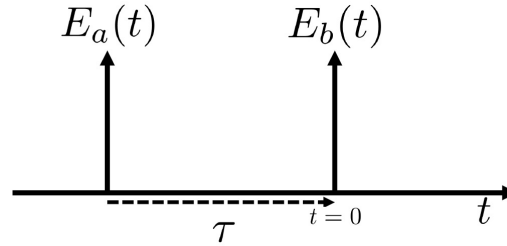


FIGURE 1.4 – Système excité par une séquence de deux impulsions faibles, infiniment étroites, séparées d'un délai τ .

étape est de lister tous les chemins (résonants) de cohérence possibles pour deux impulsions. Le résultat est illustré dans la figure 1.5 :

1. depuis l'état $|0\rangle\langle 0|$, une première interaction côté ket ne peut mener qu'à la cohérence σ_{10} , résonante avec $\mathcal{E}_a$. Puis l'interaction avec le champ E_b peut :
 - avoir lieu côté bra, auquel cas elle ne peut mener qu'à σ_{11} et elle est résonante avec $\mathcal{E}_b^*$ (cas a).
 - avoir lieu côté ket. Et alors on peut :
 - monter à la cohérence σ_{20} , l'interaction est alors résonante avec $\mathcal{E}_b$ (cas b)

- redescendre à la population σ_{00} , auquel cas le processus est résonant avec $\mathcal{E}_b^*$ (cas c)
- 2. on effectue le même raisonnement dans le cas où la première interaction est effectuée côté bra pour trouver les cas d, e, et f.

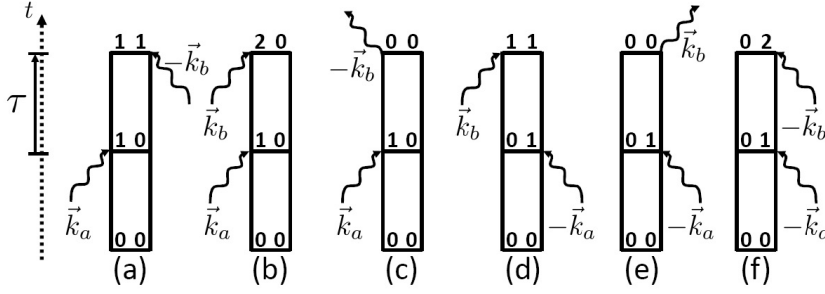


FIGURE 1.5 – Liste des transitions résonantes à l'ordre 2 pour un système à trois niveaux, supposé à l'état fondamental au repos.

Les termes de la matrice densité se lisent alors directement dans les diagrammes. Il y a deux termes de population, réels, diagonaux et qui ne participent pas au rayonnement dipolaire car leur propagateur n'est pas une fonction oscillante :

- les diagrammes c et e sont les composants de $\sigma_{00}^{(2)}$
- les diagrammes a et d sont les composants de $\sigma_{11}^{(2)}$

Il ne reste alors que deux diagrammes, (b) et (f), qui peuvent éventuellement participer au rayonnement d'un dipôle d'ordre 2.

$$\sigma_{20}^{(2)}(t) = \frac{1}{4} \mu_{10} \mu_{21} G_{20} \otimes [\mathcal{E}_b(G_{10} \otimes \mathcal{E}_a)] \quad (1.70)$$

$$\sigma_{02}^{(2)}(t) = \frac{1}{4} \mu_{01} \mu_{12} G_{02} \otimes [\mathcal{E}_b^*(G_{01} \otimes \mathcal{E}_a^*)] \quad (1.71)$$

$$(1.72)$$

Nous avons jusque-là effectué un calcul général. Dans le cas cependant où $\mu_{20} = \mu_{02} = 0$, ce qui sera le cas de nos systèmes vibrationnels, le dipôle rayonné est en définitive nul (puisque alors $\text{Tr}(\hat{\mu}\hat{\sigma}) = 0$). Ce calcul permet de mettre en valeur qu'il faut deux interactions avec le champ pour influencer sur les populations. Ceci rejoint le fait que l'absorption est quadratique en champ et linéaire en intensité. Par ailleurs, il démontre par un exemple simple (qui n'est pas celui de notre expérience) que l'usage de l'approche diagrammatique facilite grandement les calculs.

En conclusion, la réponse non-linéaire d'un milieu quelconque à une impulsion électrique peut toujours être développée en puissance du champ exciteur total, ce qui permet de classer les contributions expérimentales en fonction

de l'ordre de non-linéarité. Par ailleurs, le champ excitateur peut être la superposition de plusieurs champs, comme c'est le cas dans les expériences de spectroscopie multidimensionnelle, et le formalisme est donc adapté à la description de celles-ci. En outre, nous avons présenté au cours de ce paragraphe un outil très utile, les diagrammes de Feynman, pour construire et interpréter les résultats d'une expérience de spectroscopie non-linéaire. Cet outil sera utilisé par la suite pour l'étude de notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle cohérente en géométrie pompe-sonde. Notons toutefois que le formalisme précédent a été développé dans l'hypothèse où chaque cohérence possédait un propagateur indépendant des autres : cette hypothèse, qui découle directement de la formulation du problème dans le cadre du modèle de Bloch, constitue la limite de validité théorique de ce formalisme.

1.3 Réponses linéaires et non-linéaires

La partie précédente décrivait la construction d'une réponse non-linéaire pas à pas, comme somme de chemins de cohérence. Les fonctions non-linéaires obtenues résultaient de calculs effectués dans le modèle de Bloch. Le point de vue inverse consiste à introduire une fonction réponse non-linéaire globale, possédant des propriétés macroscopiques (de causalité etc) qui bien souvent suffisent à décrire les enjeux d'une expérience sans avoir à plonger dans la complexité du calcul. Au cours des lignes qui suivront, le formalisme de la création d'une polarisation induite par un champ électrique sera présenté. Comme dans le reste du manuscrit, nous négligerons toute influence de la polarisation et ne considérerons que des champs scalaires $E(t)$.

1.3.1 Réponse linéaire d'un milieu à un champ électrique

Filtre linéaire général

Sous les seules hypothèses de localité, d'homogénéité, et de linéarité de l'induction par rapport au champ $E(\vec{r}, t)$, la polarisation induite par ce champ s'écrit [151, 64] :

$$P(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} R(t, t') E(\vec{r}, t') dt' \quad (1.73)$$

Ainsi, au point $\vec{r}$, l'induction d'une réponse dans le milieu n'est pas un processus instantané et le dipôle dépend du déroulement antérieur du champ $E(\vec{r}, t)$. La fonction $R(t, t')$ est appelée la réponse impulsionnelle et dépend à priori de deux temps t et t' , dont le premier correspond à l'instant d'observation et le second à l'instant d'excitation.

Cas du filtre invariant par translation dans le temps

Si le système est supposé invariant par translation dans le temps, ce qui signifie qu'un champ décalé dans le temps $E(t - \tau)$ donne lieu à une polarisation $P(t - \tau)$, et qu'on invoque le principe de causalité qui interdit qu'un signal soit créé avant que $E(t)$ n'atteigne le lieu $\vec{r}$ où a lieu l'interaction, alors la polarisation devient [64] :

$$P(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_0^\infty R(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (1.74)$$

Le milieu, modélisé par une réponse percussionnelle $R(t)$, n'a alors plus d'horloge propre, sa réponse est déclenchée par le champ $E(t)$ et constitue, en ce sens, un système passif [151]. Dans le domaine fréquentiel, cela conduit à définir la fonction de transfert d'un filtre linéaire passif tel que :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \cdot E(\omega) \quad (1.75)$$

Où $\chi(\omega) = \mathcal{F}^{-1} R(t)$. Ce formalisme est le formalisme général d'un filtre linéaire stationnaire (invariant par translation dans le temps) et causal. Il constitue une description mathématique de très nombreuses situations que nous rencontrerons au cours de ce travail.

1.3.2 Réponses non-linéaires d'un milieu à un champ électrique

La réponse non-linéaire formelle d'un milieu à un champ électrique peut être abordée de deux façons différentes, selon qu'on considère une réponse non-linéaire symétrisée ou non symétrisée. Ces deux approches sont parfaitement équivalentes et recouvrent la même physique, c'est-à-dire qu'elles représentent au niveau macroscopique exactement les mêmes processus d'interactions microscopiques.

Réponse non-linéaire symétrisée

La démarche du paragraphe précédent peut être transposée au cas d'une polarisation n-linéaire en plusieurs champs incidents sans problème. Dans le cas d'un système n-linéaire en champ électrique, et sous hypothèse que la réponse n'est pas instantanée, mais continue d'obéir au principe de causalité, la polarisation induite prend la forme générale [21] :

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int d\tau_1 \dots \int d\tau_n \Xi^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) E_1(t - \tau_1) \dots E_n(t - \tau_n) \quad (1.76)$$

Où la fonction $\Xi^{(n)}$ est dite fonction réponse symétrisée et s'annule dès lors qu'un de ses arguments est inférieur à 0. La symétrisation de cette fonction est construite autour du principe qu'elle doit être invariante par permutation des champs électriques. Ainsi, si un procédé de calcul permet de construire plusieurs contributions différentes au dipôle, et que chacune de ces contributions provient d'une certaine combinaison expérimentale d'impulsions, alors la fonction réponse $\Xi^{(n)}$ est la moyenne de ces termes pour toutes les permutations de ces mêmes champs [21, 107].

Il est associée à cette fonction réponse symétrisée son équivalent dans le domaine fréquentiel, défini tel que :

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int \dots \int \Xi^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n) E_1(\omega_1) \dots E_n(\omega_n) e^{-i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \dots \frac{d\omega_n}{2\pi} \quad (1.77)$$

La fonction $\Xi^{(n)}(\omega_1, \dots, \omega_n)$, transformée de Fourier inverse de $\Xi^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n)$, correspond en fait, dans le cas où on regarde la polarisation, à la susceptibilité non-linéaire. Généralement, on note plutôt $\Xi^{(n)}(-\sum_1^n \omega_i; \omega_1, \dots, \omega_n)$ afin de mettre en valeur que la fréquence générée vaut $-\sum_1^n \omega_i$ [21].

Réponse non-linéaire ordonnée en temps

Par définition, les expériences de spectroscopie multidimensionnelle femto-seconde dans le domaine temporel échantillonnent la réponse non-linéaire d'un milieu à une séquence d'impulsions paramétrée par l'expérience : il est donc utile de définir une réponse non-linéaire, issue d'un sous-ensemble des permutations du paragraphe précédent, qui soit mieux adaptée à l'expérience.

Le calcul de la réponse non-linéaire d'un milieu à une séquence d'impulsions est un calcul de propagation de l'opérateur densité et s'apparente à un système d'équations différentielles d'ordre un à coefficients non-constants, qui ne possède pas de solution analytique simple. Le résultat, dans le cas général, peut néanmoins être exprimé sous la forme d'un développement en série : dans les calculs de spectroscopie, cette série est appelée exponentielle ordonnée en temps [101]. Sélectionner un terme de cette série est équivalent, formellement, à sélectionner un ordre en puissance du champ électrique. Le terme d'ordre n de cette série correspond à la réponse non-linéaire d'ordre n du milieu pour la séquence d'impulsions considérée, et donc à une des contributions à la fonction symétrisée $\Xi^{(n)}$.

Le formalisme des fonctions réponses non-linéaires ordonnées en temps a été approfondi et popularisé dans le domaine de la spectroscopie non-linéaire par Shaul Mukamel [101] : ce formalisme décrit la génération du dipôle non-

linéaire pour une séquence donnée d'impulsions, c'est-à-dire qu'il décrit directement le signal expérimental. Dans le cas du modèle de Bloch, les diagrammes de Feynman permettent justement d'écrire ces fonctions non-linéaires ordonnées en temps. En admettant en plus l'approximation impulsionnelle, les diagrammes de Feynman offrent la possibilité d'écrire analytiquement une fonction non-linéaire ordonnée en temps arbitraire, l'équation de propagation étant devenue à coefficients constants dans cette approximation.

Cette fonction réponse non-linéaire étant le résultat de la propagation d'un hamiltonien, l'intérêt d'une telle formulation est d'ajuster un hamiltonien paramétré à sa réponse non-linéaire expérimentale, et d'en déduire ainsi des informations quantitatives. Dans le cas idéal d'une expérience idéale (approximation impulsionnelle), ce dipôle résulterait d'une succession de réponses impulsionnelles, chacune d'entre elles étant échantillonnée dans le domaine temporel par la spectroscopie multidimensionnelle dans le domaine temporel.

Pour une expérience fixée (géométrie, ordre des impulsions, profil spectral et polarisation), le dipôle induit prend la forme très générale [101] :

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int d\tau_1 \dots \int d\tau_n R^{(n)}(\tau_n, \dots, \tau_1) E_1(t - \tau_1 - \dots - \tau_n) \dots E_n(t - \tau_n) \quad (1.78)$$

Où $R^{(n)}$ est une fonction spécifique à l'expérience et contient en général plusieurs contributions $R_i^{(n)}$. Par définition, cette fonction s'annule dès que l'un de ses arguments est négatifs, ce qui impose que les interactions avec le champ soient ordonnées chronologiquement, avec $E_1(t - \tau_1 \dots \tau_n)$ interagissant en premier et $E_n(t - \tau_n)$ en dernier. Dans le domaine spectral, la réponse non-linéaire est définie telle que :

$$P^{(n)}(t) = \epsilon_0 \int \dots \int R^{(n)}(\omega_1 + \dots + \omega_n, \dots, \omega_1 + \omega_2, \omega_1) E_1(\omega_n) \dots E_n(\omega_1) e^{-i(\omega_1 + \dots + \omega_n)t} \frac{d\omega_1}{2\pi} \dots \frac{d\omega_n}{2\pi} \quad (1.79)$$

En définitive, à chaque expérience est associée une fonction réponse non-linéaire ordonnée en temps $R^{(n)}$, somme de contributions $R_i^{(n)}$. Ces fonctions $R^{(n)}$ peuvent être calculées facilement dans le cadre du modèle de Bloch à l'aide des diagrammes de Feynman, qui offrent une approche schématique de la propagation dans le temps de l'opérateur densité : chaque chemin de cohérence repéré par un diagramme est associé à une fonction $R_i^{(n)}$.

Réunification des approches

Comme nous l'avons mentionné, les deux approches recouvrent les mêmes phénomènes physiques. La réponse non-linéaire est rigoureusement la somme

sur toutes les permutations des champs des réponses ordonnées en temps [107] :

$$\Xi^{(n)}(\omega_n, \dots, \omega_1) = \frac{1}{n!} \sum_{n!} R^{(n)}(\omega_1 + \dots + \omega_n, \omega_1 + \dots + \omega_{n-1}, \dots, \omega_1) \quad (1.80)$$

Spectralement, une interprétation très simple peut être extraite de l'opération de symétrisation : si une expérience fixée permet de collecter une fonction $R^{(n)}$ qu'on représente dans le domaine spectral, alors la fonction $\Xi^{(n)}$ est la somme de $R^{(n)}$ et sa version symétrisée par rapport aux axes diagonaux comme le résume la figure 1.6, résultat de la simulation d'une expérience de spectroscopie non-linéaire et du calcul de la réponse symétrisée [107].

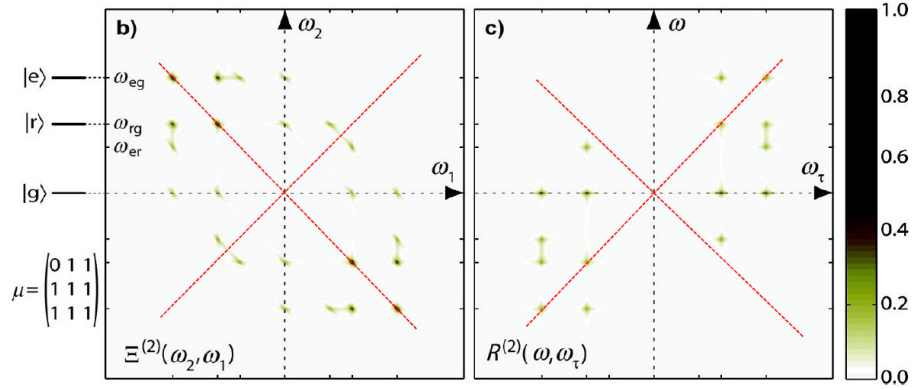


FIGURE 1.6 – $\Xi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ et $R^{(2)}(\omega, \omega_\tau)$. Lisant cette carte avec $\omega_\tau = \omega_1$ et $\omega = \omega_1 + \omega_2$, la réponse $\Xi^{(2)}$ apparaît être effectivement la somme de la réponse $R^{(2)}$ et de sa version symétrisée en l'ordre des impulsions, c'est-à-dire symétrique par rapport aux axes diagonaux en rouge (Figure extraite de [107]).

En conclusion, la réponse non-linéaire à l'ordre n d'un milieu avec une ou plusieurs impulsions est entièrement caractérisée par une fonction réponse non-linéaire complète $\Xi^{(n)}$. Cette fonction $\Xi^{(n)}$ est la version symétrisée de plusieurs fonctions réponses non-linéaires ordonnées en temps $R^{(n)}$. Le calcul de ces fonctions $R^{(n)}$ peut être directement effectué en résolvant l'équation de propagation de l'opérateur densité, ce qui offre un lien direct avec une modélisation théorique du milieu en terme de hamiltonien. Chaque fonction $R^{(n)}$ peut très facilement être exprimée comme la somme de différents termes $R_i^{(n)}$ appelés chemins de cohérence et représentés par les diagrammes de Feynman, et dont l'écriture s'effectue simplement à l'aide de constantes de temps de relaxation si l'on se place dans le cadre du modèle de Bloch.

En définitive, les deux parties précédentes nous ont fournis deux outils :

- le premier, combinant l'approche diagrammatique et la modélisation de Bloch du système, permet de calculer rapidement des termes de réponse

non-linéaire.

- le second, plus général, introduit la notion de fonction réponse non-linéaire formelle. Une telle fonction réponse est en particulier la réponse non-linéaire qu'on trouverait en se plaçant dans le cadre du modèle de Bloch. Ces fonctions offrent néanmoins la possibilité d'inclure une modélisation théorique plus riche du milieu.

1.4 Expériences de spectroscopie infrarouge

Dans le cas le plus général, les résultats expérimentaux sont décrits par les fonctions réponses non-linéaires formelles R , pour ne pas occulter la richesse contenue dans une expérience non-linéaire. Cependant, se placer dans le cadre du modèle de Bloch, et exprimer ces fonctions R à l'aide de l'approche diagrammatique suffit, dans un premier temps, à cerner les enjeux des expériences de spectroscopie non-linéaires.

L'objet de la spectroscopie femtoseconde est d'étudier des processus chimiques ou biochimiques ultrarapides. Puisque les durées caractéristiques des phénomènes vibrationnels examinés sont de l'ordre de la picoseconde, l'emploi d'impulsions femtosecondes offre la possibilité d'échantillonner de tels processus. Il s'agit alors d'élaborer des protocoles expérimentaux menant à la collecte d'un maximum d'informations.

Certaines propriétés spécifiques des systèmes moléculaires n'apparaissent que dans des comportements non-linéaires du système [5], que l'on doit sonder à l'aide de processus non-linéaires d'un ordre au moins égal. On obtient d'autant plus d'informations que l'ordre de la non-linéarité est élevée et la caractérisation du système est *a priori* d'autant plus complète qu'on connaît la fonction $\Xi^{(n)}$ à un ordre n élevé. Toutefois, si on se contente d'étudier une propriété apparaissant dans un phénomène non-linéaire d'ordre p , il vaut mieux prévoir une expérience n'impliquant que des effets égaux à p , pour éviter de mélanger des signaux divers. *A priori*, il faut donc mesurer la fonction $\Xi^{(p)}$ à p dimensions, donc échantillonner un signal selon p dimensions. Dans toute la suite, nous nous limiterons à $p = 3$. Par ailleurs, si on se contente de ne mesurer ce signal qu'en k dimensions choisies parmi p , on ne mesure qu'une projection de la fonction qui nous intéresse, selon ces k dimensions (k vaut ici 1 ou 2) [12] :

$$\Xi^{(k)} = \int_j d\omega_j \Xi^{(3)} \quad (1.81)$$

En réalité, la mesure d'une fonction $\Xi^{(p)}$ complète n'est que rarement effectuée. On ne mesure qu'une fonction réponse ordonnée en temps $R^{(p)}$ que fixe

l'expérience. Cette fonction réponse $R^{(p)}$ reste généralement suffisante pour extraire les informations cherchées : cela sera vrai dans notre cas, où les champs sont de toute façon identiques.

Dans certains cas, il n'est d'ailleurs pas nécessaire de mesurer entièrement une fonction $R^{(p)}$ pour extraire l'information cherchée (et excitée grâce à une non-linéarité d'ordre p). Ainsi, il suffit parfois de réaliser quelques mesures choisies, chaque mesure étant à une dimension $k < p$ [102].

1.4.1 Spectroscopie linéaire

Lorsqu'on sonde le système avec un champ excitateur d'intensité faible, seuls des phénomènes d'ordre un (dits linéaires) sont excités et une mesure du champ émis est suffisante pour extraire l'information contenue dans l'excitation linéaire. Les informations récoltées sont alors les fréquences et les forces des dipôles qui, d'un point de vue optique, se manifestent dans l'indice de réfraction et dans l'absorption du système [21].

1.4.2 Spectroscopie non-linéaire d'ordre 3

Afin d'accéder à d'autres informations, la spectroscopie non-linéaire excite des réponses non-linéaires choisies du système moléculaire, soit par des impulsions intenses, soit par des combinaisons particulières d'impulsions faibles. Nous nous limitons à la spectroscopie non-linéaire d'ordre 3, qui est associée au rayonnement d'un dipôle d'ordre 3. Au cours de ces expériences, trois impulsions sont impliquées dans la génération d'un dipôle, et donc d'un champ. Ce champ peut être mesuré de différentes façons : on peut en mesurer directement le spectre, ou, ce qui est plus approprié ici, en réaliser la détection homodyne avec une impulsion de référence généralement appelée oscillateur local et retrouver le champ complexe. L'essentiel d'une expérience de spectroscopie non-linéaire est de choisir une combinaison d'impulsions permettant la collecte d'une fonction $R^{(3)}$ particulière. Cette combinaison d'impulsions est fixée par la donnée :

- d'un ordre temporel des impulsions
- de la polarisation de chaque impulsion
- de l'agencement spatial des impulsions, c'est-à-dire la direction de leur vecteur d'onde
- de la forme des impulsions : comme l'idéal est d'opérer avec des impulsions courtes, ce degré de liberté se résume à la donnée des CEP de chacune

A propos de l'ordre temporel des impulsions, une convention issue de la spectroscopie multidimensionnelle de résonance magnétique nucléaire (NMR) stipule la nomenclature suivante [61], résumée dans la figure 1.7 :

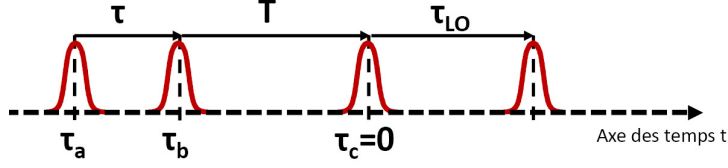


FIGURE 1.7 – Convention couramment utilisée pour désigner l’ordre temporel des impulsions impliquées dans la génération d’un dipôle d’ordre 3. Les impulsions a, b, et c arrivent en τ_a , τ_b , τ_c . L’origine des temps est fixée à $\tau_c = 0$. Le délai entre les impulsions a et b est le délai algébrique τ . Le délai entre les impulsions b et c est le délai algébrique T , appelé aussi temps d’attente. Une quatrième impulsion, dite oscillateur local, est retardée d’un délai τ_{LO} par rapport à la troisième impulsion c.

Une expérience fournit un signal lié à un dipôle particulier $P^{(3)}(t)$, issu d’une fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ spécifique à l’expérience. Cette fonction contient les contributions $R_k^{(3)}(\tau, T, t)$ issus des chemins de cohérence possibles pour l’expérience considérée [101, 55]. La démarche d’une expérience de spectroscopie non-linéaire provient donc de deux aspects :

- la mesure de la fonction à plusieurs variables $R^{(3)}(\tau, T, t)$ choisie
- déterminer les chemins de cohérence participant à cette fonction réponse $R^{(3)}(\tau, T, t) = \sum_k R_k^{(3)}(\tau, T, t)$, et, éventuellement, isoler l’un d’entre eux, i , $R_i^{(3)}(\tau, T, t)$ fournissant les informations cherchées

De manière générale, mesurer expérimentalement une fonction s’inscrit dans une démarche d’échantillonnage (fréquentiel ou temporel), tandis que résoudre un système linéaire de k variables discrètes ne nécessite que de réaliser plusieurs mesures en modifiant des paramètres expérimentaux jusqu’à rejoindre un système de Kramer. Ces deux démarches sous-tendent tous les protocoles expérimentaux abordés dans la suite.

Le signal non-linéaire d’ordre trois

Nous utiliserons les diagrammes de Feynman pour établir la liste des chemins de cohérence R_k participant à la fonction réponse $R = \sum R_k$. Par ailleurs, nous ferons usage de l’approximation impulsionnelle et nous nous placerons en général dans le cadre du modèle de Bloch, où nous pourrions écrire les propagateurs $G_{ij}(t)$ sous la forme :

$$G_{ij}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) e^{-\Gamma_{ij} t - i\omega_{ij} t} \quad (1.82)$$

Rappelons que pour tout chemin de cohérence menant à un champ complexe rayonné dans la direction $\vec{k}$, il existe un chemin symétrique qui en est le conjugué. Dans toute la suite, nous n’allons considérer que les champs complexes émis

selon la direction de propagation $\vec{k}_s = -\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c$: autrement dit, nous fixons la position du détecteur. Nous gardons libres les degrés de liberté que sont les délais, les polarisations, et les CEP. Il s'agit donc de lister tous les chemins de cohérence comprenant le triplet $\{-\vec{k}_a; \vec{k}_b; \vec{k}_c\}$, qui sont au nombre de 16[67], et qui sont représentés dans la figure 1.8 :

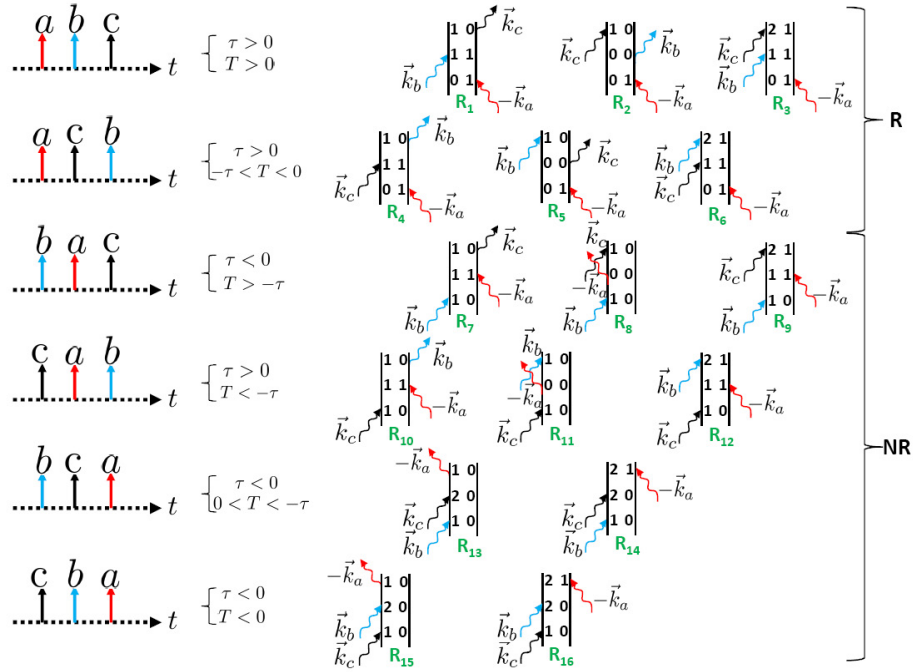


FIGURE 1.8 – Liste des chemins de cohérence impliqués dans la génération du dipôle complexe d'ordre 3 dont le champ rayonné a le vecteur de propagation $-\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c$. Les processus appartenant à la classe (R), "rephasing", donnent lieu à un écho de photon, à l'inverse des processus appartenant à la classe (NR), « non-rephasing ».

Deux classes de processus émergent alors naturellement. D'une part, les processus dit "rephasants" (repérés par (R)) et les processus "non-rephasants" (NR). La distinction entre les deux processus vient d'un phénomène physique directement observable au niveau macroscopique. Jusque là, nous n'avons envisagé qu'un système isolé à trois niveaux d'énergie. En réalité, le système excité contient une population de molécules à laquelle on associe une distribution de fréquence ω'_{10} centrée en ω_{10} . Le champ macroscopique est la somme de ces champs de fréquences légèrement différentes.

Par exemple, écrivons, pour une des transitions ω_{10} possibles, la fonction R_1

correspondant au premier diagramme de la figure 1.8 :

$$R_1(\tau, T, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \frac{|\mu_{10}|^4}{8} e^{-i\omega_{10}(t-\tau)} \cdot e^{-\Gamma_{11}T} \cdot e^{-\Gamma_{10}(t+\tau)} \quad (1.83)$$

De même, la contribution R_7 (pour laquelle $\tau < 0$) s'écrit :

$$R_7(\tau, T, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \frac{|\mu_{10}|^4}{8} e^{-i\omega_{10}(|\tau|+t)} \cdot e^{-\Gamma_{11}T} \cdot e^{i\Gamma_{10}(|\tau|+t)} \quad (1.84)$$

Ainsi, quel que soit ω_{10} , tous les champs rayonnés par une contribution R_1 seront en phase à $t = \tau$, produisant un écho de photon [81, 43], tandis que les dipôles de la contribution R_7 ne seront jamais rephasés au cours du temps. Les processus R sont ainsi tous les processus au cours desquels les cohérences ont des fréquences opposées (par exemple, dans le chemin de cohérence R_1 , les propagateurs G_{01} et G_{10}), tandis que les processus NR impliquent deux propagateurs de même signe de fréquence (G_{10} dans le cas de R_7).

Spectroscopie pompe-sonde

Dans les expériences de spectroscopie pompe-sonde, une première impulsion intense, dite de pompe p, déclenche un processus chimique ou biochimique photo-excitable. Une seconde impulsion, dite de sonde s, de faible intensité, est ensuite transmise par l'échantillon et le détecteur est placé de telle sorte qu'on ne détecte que l'impulsion de sonde [64]. Généralement, on mesure la transmission différentielle de cette impulsion sonde en normalisant par l'intensité transmise sans impulsion de pompe. Dans l'expérience pompe-sonde d'ordre 3 idéale, l'intensité de la pompe est réglée pour obtenir une excitation non-linéaire d'ordre 2, et on peut voir cette expérience comme un cas où les deux premières impulsion a et b (une seule impulsion notée p) sont identiques et synchrones ($\tau = 0$), où la troisième impulsion c est l'impulsion de sonde s , et où la géométrie de l'expérience est contrainte par la colinéarité des vecteurs d'onde des deux pompes (cf figure 1.9) : Afin de saisir les possibilités et les limites de l'expérience pompe-sonde, examinons les fonctions réponses $R^{(3)}$ que l'on peut collecter selon la direction d'observation choisie correspondant à l'accord de phase macroscopique $\vec{k}_s + \vec{k}_p - \vec{k}_p = \vec{k}_s$. Il y a trois fonctions $R^{(3)}$ possibles : sonde avant la pompe ($T < 0$), sonde après la pompe ($T > 0$), sonde et pompe synchrones ($T = 0$). Les 16 différents chemins de cohérence que nous avons établis sont regroupés en trois expériences possibles : $T < 0$, $T > 0$ et $T = 0$ [55].

Fonction réponse ordonnée en temps de l'expérience pompe-sonde pour $T > 0$ Tout d'abord, examinons l'expérience pour $T > 0$, qui est le

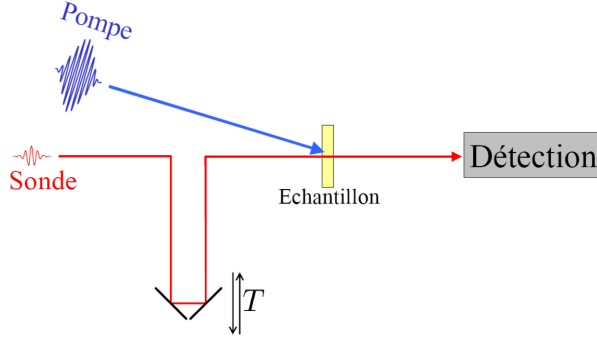


FIGURE 1.9 – Expérience pompe-sonde résolue en temps : l'interaction d'une pompe intense, suivie d'une sonde retardée d'un délai T réglable, crée une polarisation d'ordre 3. Extrait de [64]

régime le plus utilisé de l'expérience pompe-sonde. Rappelons que l'impulsion de sonde arrive en $t = 0$. Les chemins de cohérence impliqués par ceux de la figure 1.8 sont alors ceux représentés sur la figure 1.10. Il apparaît que

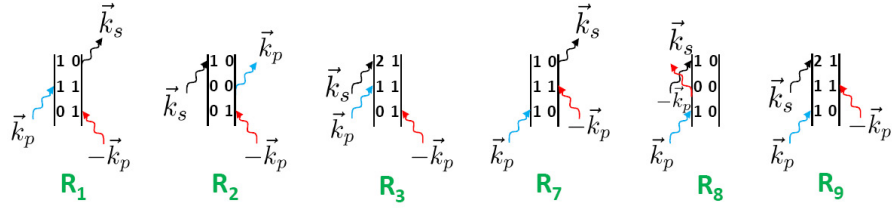


FIGURE 1.10 – Chemins de cohérence impliqués dans une expérience pompe-sonde telle que $T > 0$.

l'expérience pompe-sonde fournit un signal qui s'écrit :

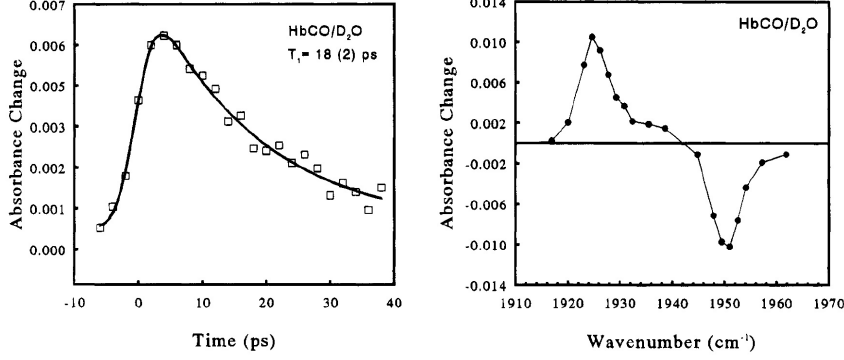
$$R^{(3)} = R_1 + R_2 + R_3 + R_7 + R_8 + R_9 \quad (1.85)$$

Et le dipôle complexe rayonné s'écrit dont :

$$\mathcal{P}^{(3)}(t) = -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{8} |\mu_{21}|^2 |\mu_{10}|^2 e^{-\Gamma_{11}T} \cdot e^{-i\omega_{21}t - \Gamma_{21}t} + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{4} |\mu_{10}|^4 (e^{-\Gamma_{11}T} + e^{-\Gamma_{00}T}) \cdot e^{-i\omega_{10}t - \Gamma_{10}t} \quad (1.86)$$

Sans encore entrer dans le détail de l'expression du signal pompe-sonde en fonction de ce dipôle, on peut conclure que l'expérience pompe-sonde d'ordre 3 permet de mesurer les moments dipolaires du système, et les largeurs des raies d'absorption aux transitions 01 et 12. En effectuant plusieurs mesures à différents délais T , il est également possible d'ajuster des temps de relaxation aux données

expérimentales, ce qui constitue le principe de l'expérience pompe-sonde résolue en temps [55]. L'avantage de l'expérience pompe-sonde résolue en temps est sa simplicité en regard des résultats qu'elle est capable de fournir [58, 111, 96].



(a) Mesure du temps de relaxation de HbCO par expérience pompe-sonde résolue en temps T (extrait de [111]) (b) Spectre différentiel associé à cette expérience à une valeur de T fixée (extrait de [111])

Fonction réponse ordonnée en temps de l'expérience pompe-sonde pour $T < 0$ Dans le cas où la sonde précède de peu l'impulsion de pompe, elle induit un dipôle qui oscille pendant un temps de relaxation des cohérences [19](de l'ordre de 1.2 ps pour HbCO[143]). Si l'impulsion de pompe arrive assez tôt pour que ce dipôle rayonne encore, des interférences spectrales se produisent entre l'impulsion pompe incidente et la perturbation apportée par la pompe au champ rayonné, ce qu'on appelle perturbation de la relaxation de l'induction (« perturbed free induction decay » PFID). Cet effet très général a été observé en particulier dans les semi-conducteurs [66], puis a été étudié dans le cas de la spectroscopie vibrationnelle [52], mais n'apporte aucune information nouvelle par rapport à la spectroscopie linéaire. On trouvera une liste des chemins de cohérence associés à cet effet dans la figure 1.11. En réalité, ce processus

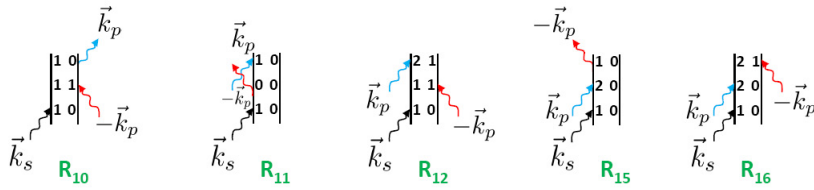


FIGURE 1.11 – Chemins de cohérence participant à la perturbation de la relaxation libre de l'induction : pour $T < 0$.

de PFID se produit même à $T \approx 0$ dès lors qu'on veut mesurer des spectres différentiels pour T plus petit que la durée des impulsions, ce qui introduit une

distorsion du signal dans l'expérience pompe-sonde résolue en temps aux faibles temps d'attente T . On souhaite généralement s'en affranchir dans les expériences pompe-sonde [92, 114, 105].

Fonction réponse ordonnée en temps de l'expérience pompe-sonde pour $T = 0$ Dans le cas où le délai pompe-sonde est nul, d'autres chemins de cohérence participent au signal expérimental, qui sont répertoriés dans la figure 1.12. Ces chemins participent aussi au signal lorsque les impulsions sont séparées d'un délai $T < \delta t$ la durée des impulsions. Dans la suite du travail, on souhaitera éviter ces contributions supplémentaires au signal, et on évitera de faire des mesures à délai rigoureusement nul [55]. Le temps d'attente minimal sera ainsi de l'ordre de 100fs.

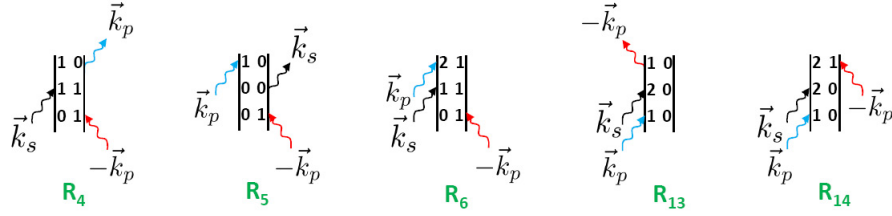


FIGURE 1.12 – Chemins de cohérence contribuant au signal pompe-sonde pour un délai nul $T = 0$.

En conclusion, l'examen des signaux accessibles par des expériences pompe-sonde révèle :

- ces dernières résolvent les raies d'absorption situées à ω_{10} et à ω_{21} sans distinguer l'origine de l'élargissement de ces raies
- nous éviterons à l'avenir de nous placer rigoureusement à temps d'attente T nul, pour éviter une contribution supplémentaire au signal

Spectroscopie bidimensionnelle cohérente

Par définition, une expérience de spectroscopie tridimensionnelle mesure une fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ complète, et donc échantillonne celle-ci selon ses trois dimensions. Cette fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ contient les contributions de plusieurs chemins de cohérence $R_k^{(3)}(\tau, T, t)$, selon l'architecture de l'expérience. Afin de comparer le résultat de la mesure à des modèles théoriques, qui calculent généralement la réponse non-linéaire pour une sélection de chemins de cohérence $\{R_p\}_p$, il peut être souhaitable de mettre au point une expérience telle qu'on ne collecte un signal qu'issu de cette sélection de chemin de cohérence $\{R_p\}_p$ pour faciliter l'exploitation des données. Cette propriété est appelé sélectivité

de l'excitation.

Par ailleurs, les processus intéressants induits par une interaction avec trois impulsions femtosecondes présentent la caractéristique commune que la fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ varie bien plus lentement selon T que selon les autres variables τ et t : en d'autre terme, il n'est en général pas nécessaire de mesurer $R^{(3)}(\tau, T, t)$ selon la dimension T avec la même précision que pour les variables τ et t . L'objectif expérimental de la spectroscopie bidimensionnelle est en fait de parvenir à la mesure de la fonction de deux variables $R_T^{(3)}(\tau, t) = R^{(3)}(\tau, T, t)$ (T variant éventuellement comme un paramètre entre deux expériences).

Pour mesurer une telle fonction, deux stratégies sont envisageables : l'échantillonnage de $R_T^{(3)}(\omega_\tau, \omega_t)$, et celui de $R_T^{(3)}(\tau, \omega_t)$ [35]. Par ailleurs, quelque soit la stratégie de mesure, le signal $R^{(3)}$ contient un certain nombre de contributions $R_k^{(3)}$. Outre la qualité de l'échantillonnage de la fonction bidimensionnelle, la sélectivité de l'excitation joue également un rôle important dans la qualité du signal collecté.

Echantillonnage dans le domaine mixte : mesure de $R_T^{(3)}(\omega_\tau, \omega_t)$. Le principe de la spectroscopie bidimensionnelle selon l'approche dite de « hole-burning » est d'obtenir la fonction $R_T^{(3)}(\omega_\tau, \omega_t)$ choisie en échantillonnant cette fonction selon la variable ω_τ , l'échantillonnage selon ω_t étant immédiat à l'aide d'un spectromètre dispersif.

Cette approche consiste donc à envoyer une séquence de deux impulsions, dont la première est quasi-monochromatique et intense au point d'induire des non-linéarités d'ordre 2. Elle consiste en fait en la ré-interprétation en terme de spectroscopie bidimensionnelle d'un signal pompe-sonde résolu en fréquence de la pompe ω_τ [54], avec la contrainte géométrique $\vec{k}_a = \vec{k}_b$. Pour un délai $T > \Delta t$ (Δt étant la durée de l'impulsion de pompe), la fonction réponse vaut alors $R = R_1 + R_2 + R_3 + R_7 + R_8 + R_9$. Cette expérience est appelée « hole-burning ». Historiquement, cette approche a fournit les premiers résultats de

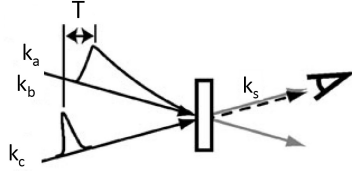


FIGURE 1.13 – Schéma du Hole burning dynamique (extrait de [123])

spectroscopie bidimensionnelle sur la dynamique des protéines. Entre autres, cette approche a permis d'observer pour la première fois le couplage de modes entre vibrations [54]. Toutefois, une impulsion quasi-monochromatique devient

longue, et le dipôle rayonné pour $T < \Delta t$ peut alors contenir d'autres chemins de cohérence R_i que ceux souhaités, nuisant ainsi à la sélectivité de l'excitation [43]. Il a également été montré que cette méthode est limitée par la forme lorentzienne du spectre de l'impulsion de pompe et produit des spectres bidimensionnels moins bien résolus que ceux obtenus par transformée de Fourier [123]. Si cette contrainte n'est théoriquement pas pénalisable (puisque la réponse Ξ consiste justement en la somme de toutes les contributions R_i), il est néanmoins difficile ensuite d'extraire une grandeur choisie. Cette méthode demeure néanmoins utilisée pour sonder des dynamiques longues, associées à des durées d'évolution de l'ordre de la nanoseconde [17].

Echantillonnage dans le domaine temporel : mesure de $R_T^{(3)}(\tau, \omega_t)$ La spectroscopie bidimensionnelle par transformée de Fourier consiste à échantillonner $R_T^{(3)}(\tau, \omega_t)$ dans le domaine temporel à l'aide d'impulsions ultracourtes. En réalité, toujours grâce au spectromètre dispersif, il ne reste plus qu'à échantillonner selon la variable τ , ce qui constitue l'essentiel de la difficulté expérimentale. Cette stratégie a au minimum l'avantage important de maintenir une meilleure sélectivité de l'excitation que le « hole-burning » grâce à l'usage d'impulsions courtes.

La géométrie BOXCARS La géométrie BOXCARS, où les trois impulsions d'excitation sont non colinéaires, assure une excellente sélectivité de l'excitation. En effet, pour trois impulsions non-colinéaires a, b et c, la condition d'accord de phase en géométrie BOXCARS lève l'ambiguïté sur les vecteurs d'onde des impulsions a et b : seuls les chemins de cohérence comprenant $-\vec{k}_a$ et $\vec{k}_b$ participent au rayonnement dans la direction $\vec{k}_s = -\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c$. Ainsi, pour $T > \Delta t$, le signal s'écrit $R = R_1 + R_2 + R_3$ et la sélectivité est excellente.

D'autre part, le champ rayonné dans la direction $\vec{k}_s = \vec{k}_c + \vec{k}_a - \vec{k}_b$ n'est colinéaire à aucune impulsion incidente : on dit que le signal est « background-free ». L'ajout d'une impulsion de référence retardée de vecteur $\vec{k}_{LO} = \vec{k}_s$, dite oscillateur local, offre la possibilité de mesurer amplitude et phase du champ rayonné grâce à l'interférométrie spectrale traitée par la procédure FTSI. Et le rapport signal sur bruit de cette détection homodyne peut être optimisé en modulant l'intensité de l'oscillateur local [43]. La géométrie BOXCARS (cf Figure 1.14) est donc très performante en terme de sélectivité, de rapport signal-sur-bruit, et permet directement une mesure complexe de la partie analytique de la fonction réponse R par interférométrie spectrale. La sélectivité assure qu'on puisse mesurer en particulier les champs rayonnés par les fonctions $R=R_1+R_2+R_3$, lorsque que le délai τ décrit le demi-axe positif, ou bien la fonction réponse $R = R_7 + R_8 + R_9$ lorsque ce délai τ décrit le demi-axe réel négatif

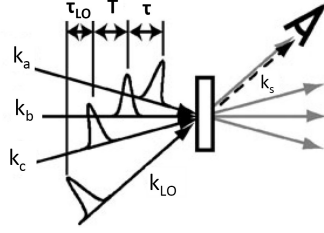


FIGURE 1.14 – Schéma de la géométrie BOXCARS (adapté de [123])

(à T identique pour ces deux mesures). Cette technique souffre cependant de sa complexité d'alignement expérimental. D'autre part, nous verrons plus tard que la fonction réponse ordonnée en temps $R^{(3)}$ mesurée est bien souvent insuffisante pour mener à une exploitation quantitative intéressante, et qu'il faut alors réaliser une deuxième mesure. Ceci sera développé un peu plus tard.

Concluons en remarquant qu'une mesure de spectre bidimensionnelle en géométrie BOXCARS, réglée pour mesurer la fonction rephasante $R = R_1 + R_2 + R_3$, consiste tout simplement à enregistrer pour tous les délais $\tau > 0$ le champ complexe d'écho de photon mesuré par interférométrie spectrale [61].

La géométrie pompe-sonde La stratégie de mesure de spectre bidimensionnelle que nous allons employer est l'équivalent de la géométrie BOXCARS, à la différence que les deux premières impulsions sont colinéaires : cette technique est dite spectroscopie bidimensionnelle temporelle en géométrie pompe-sonde, dont un schéma de principe est représenté sur la figure 1.15. Bien que le principe en ait été imaginé en 1999 [43], la première démonstration expérimentale a été menée à bien en 2007 [27]. Les deux impulsions de pompe étant colinéaires, le champ rayonné a donc un vecteur de propagation $\vec{k}_s = \vec{k}_c = \vec{k}_c + \vec{k}_a - \vec{k}_a$. L'impulsion dite de sonde, s , fait également office d'impulsion d'oscillateur local, qui est alors à délai nul avec le champ rayonné. L'inconvénient est qu'on ne peut donc pas régler indépendamment les intensités de celles-ci. Détaillons ce dernier point : le champ rayonné est linéaire en amplitude de l'impulsion c . Si x_1 est l'amplitude maximale de l'impulsion c , et si x_2 est celle de l'impulsion d'oscillateur local, alors la partie interférométrique du signal détecté est linéaire en $x_1 x_2$. Dans le cas de la géométrie BOXCARS, on peut diminuer la valeur de x_1 en maintenant une valeur de x_2 telle que la puissance du signal complet reste juste en-dessous de la saturation du détecteur, afin d'optimiser le rapport signal-sur-bruit. Dans le cas de la géométrie pompe-sonde, $x_1 = x_2$. Or, si x_1 est trop grand, il est possible de quitter le régime linéaire par rapport à cette impulsion c , ce qui a pour effet d'ajouter des signaux non-linéaires non désirés. En pratique, un spectromètre assez sensible, comme cela sera notre

cas, résoudra le problème car l'intensité de la sonde pourra rester faible. Par ailleurs, il n'est pas possible d'utiliser la méthode FTSI pour mesurer le champ non-linéaire d'ordre trois à l'aide de l'impulsion homodyne puisque celle-ci est confondue avec la dernière impulsion excitatrice. Nous verrons dans la suite que cela ne constitue pas un problème puisque l'usage de la géométrie pompe-sonde rend en fait inutile la mesure du champ complexe. Enfin, cette technique trouve un grand intérêt dans sa simplicité expérimentale, et dans le fait que le signal collecté est plus facilement exploitable que celui obtenu à partir d'une mesure unique réalisée en géométrie BOXCARS. Comme pour le paragraphe précédent,

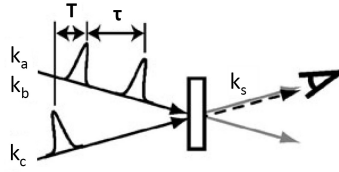


FIGURE 1.15 – Schéma de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie pompe-sonde (extrait de [123])

nous pouvons conclure qu'une mesure de spectre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde consiste à enregistrer en fonction de τ le signal d'interférence entre le champ rayonné et une impulsion de sonde synchrone avec ce champ, c'est-à-dire l'absorption du milieu.

Le problème de la distorsion des pics : choix de la fonction réponse $R^{(3)}$ mesurée Examinons au travers du cas d'une vibration unique à deux niveaux, excitée par des impulsions infiniment courtes et de CEP nulle, la problématique du mélange des parties réelles et imaginaires du signal expérimental.

Prenons une première expérience BOXCARS où nous échantillonnons la fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ complexe sur le demi-espace $\tau > 0$ et $T > 0$ fixé : celle-ci, grâce à l'accord de phase des vecteurs d'onde, ne contient que les termes $R_R = R_1 + R_2 + R_3$, tous chemins de cohérence rephasants (d'où la notation R_R) définis sur le demi-espace $\tau > 0$. D'après les calculs précédents, la fonction R_3 oscille à la résonance de ω_{21} , tandis que les termes R_1 et R_2 oscillent à la fréquence ω_{10} : on peut donc isoler la mesure de $R'_R = R_1 + R_2$. Dans l'approximation impulsionnelle, le signal $R_1 + R_2$ s'écrit :

$$R'_R(\tau, T, t) = \frac{|\mu_{10}|^4}{8} G_{10}(t) \cdot G_{01}(\tau) \cdot (G_{00}(T) + G_{11}(T)) \quad (1.87)$$

On préfère ici reprendre la forme en réponses percutationnelles G pour mettre en valeur que ce problème est très général et ne provient pas du choix de se placer

dans le modèle de Bloch ou non. La fonction R'_R est donc complexe comme produit de deux fonctions complexes. Si on effectue la transformée de Fourier selon les deux variables t et τ , on obtient :

$$R'_R(\omega_\tau, T, \omega_t) = \frac{|\mu_{10}|^4}{8} G_{10}(\omega_t) \cdot G_{01}(\omega_\tau) \cdot (G_{00}(T) + G_{11}(T)) \quad (1.88)$$

Les fonctions de Green sont des fonctions complexes. Exprimons-les sous la forme $G_{10}(\omega_\tau) = \alpha_{10}(\omega_\tau) + i\beta_{10}(\omega_\tau)$, alors :

$$\Re R'_R(\omega_\tau, \omega_t) \propto \alpha_{10}(\omega_t)\alpha_{01}(\omega_\tau) - \beta_{10}(\omega_t)\beta_{01}(\omega_\tau) \quad (1.89)$$

$$\Im R'_R(\omega_\tau, \omega_t) \propto \alpha_{10}(\omega_t)\beta_{01}(\omega_\tau) + \beta_{10}(\omega_t)\alpha_{01}(\omega_\tau) \quad (1.90)$$

Où le facteur de proportionnalité, qui vaut $\frac{|\mu_{10}|^4}{8} \cdot (G_{00}(T) + G_{11}(T))$, est réel. Ce mélange des parties réelle et imaginaire est responsable d'une distorsion des pics de résonance appelée « phase-twist » [43]. Il est inhérent aux mesures effectuées en géométrie BOXCARS et rend difficile l'interprétation de ces spectres bidimensionnels.

Toutefois, effectuons la même mesure BOXCARS (c'est-à-dire pour les mêmes vecteurs d'onde) mais en échantillonnant la fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$ dans le demi-espace $\tau < 0$. Nous obtenons alors une fonction réponse qui contient d'autres termes, tous non rephasants et définis sur le demi-espace $\tau < 0$, et qui vaut $R_{NR} = R_7 + R_8 + R_9$. Comme auparavant, gardons les termes résonants en ω_{10} : $R'_{NR} = R_7 + R_8$. Comme $G_{01}^*(\tau) = G_{10}(\tau)$, on a la relation $G_{01}(\omega_\tau) = G_{10}^*(-\omega_\tau)$, et on aboutit à :

$$(R'_{NR} + R'_R)(\omega_\tau, \omega_t) = \frac{|\mu_{10}|^4}{8} G_{10}(\omega_t) \cdot \Re[G_{10}(\omega_\tau)] \cdot (G_{00}(T) + G_{11}(T)) \quad (1.91)$$

$$\Re(R'_{NR} + R'_R)(\omega_\tau, \omega_t) \propto \alpha_{10}(\omega_t) \cdot \alpha_{10}(\omega_\tau) \quad (1.92)$$

A l'issue de cette somme, le mélange, dans le domaine fréquentiel, des parties imaginaires et réelles, est annulé et le signal résultant de cette fonction réponse devient exploitable : cette fonction réponse particulière fournit un spectre bidimensionnel complexe appelé spectre de corrélation [61, 91]. Sa partie réelle, appelée spectre bidimensionnel d'absorption, correspond simplement à la décomposition, sur la base des fréquences de résonance initiales du milieu, ω_τ , de l'absorption résolue en fréquences ω_t [43]. Parce que le spectre bidimensionnel d'absorption fournit la meilleure résolution fréquentielle [125], il est en réalité la quantité recherchée dans l'immense majorité des expériences de spectroscopie bidimensionnelle.

En réalité, effectuer la somme de ces deux mesures revient à mesurer la fonction réponse en géométrie BOXCARS $R^{(3)}(\tau, T, t)$ sur l'axe τ entier [43], puisque les contributions rephasantes et non-rephasantes sont définies sur des demi-axe opposées en τ : un exemple expérimental est représenté sur la figure 1.16. Or, lorsqu'on effectue une mesure en géométrie pompe-sonde, pour toute

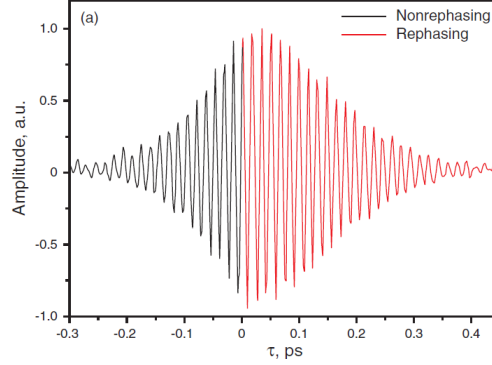


FIGURE 1.16 – Amplitude de la fonction réponse complexe $R^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$, complète, de la géométrie BOXCARS, pour une tranche ω_t constante. La fonction non-rephasante est définie sur l'axe négatif, tandis que la fonction rephasante l'est sur le domaine positif. Pour obtenir cette courbe, il a fallu réaliser deux balayages, l'un pour l'impulsion a précédant l'impulsion b, et l'autre pour l'impulsion b précédant l'impulsion a (extrait de [112]).

valeur de τ les contributions R_R et R_{NR} sont contenues dans le dipôle non-linéaire, et la fonction réponse, $R_{ps}^{(3)}(\tau, T, t)$, s'écrit alors :

$$R_{ps}^{(3)}(\tau, T, t) = R_R(|\tau|, T, t) + R_{NR}(-|\tau|, T, t) \quad (1.93)$$

En définitive, la géométrie pompe-sonde symétrise la fonction réponse bidimensionnelle $R^{(3)}(\tau, T, t)$ obtenue en géométrie BOXCARS selon τ , et il ne devient nécessaire d'effectuer un échantillonnage que sur un seul demi-espace pour obtenir la même information [103, 107]. Par ailleurs, nous avons mentionné que la mesure en géométrie pompe-sonde, à cause du délai nul entre champ d'ordre 3 et impulsion homodyne, n'autorise que la mesure de la partie réelle de $R_{ps}^{(3)}(\tau, T, t)$. Mais grâce à la permutation des pompes, il devient en réalité inutile de réaliser la mesure du champ complexe pour, ensuite, annuler le « phase-twist » lorsque l'on souhaite obtenir la mesure du spectre bidimensionnel absorptif. Ces constatations sont illustrés sur la figure 1.17. De plus, notons qu'il est également possible de retrouver amplitude et phase de la fonction réponse complexe dans le cas des expériences en géométrie pompe-sonde, en faisant usage de la causalité pour la variable t [103, 107].

Signalons un dernier point : comme nous ne réalisons un échantillonnage de

la fonction réponse que sur un demi-axe en τ , nous introduisons une relation de causalité en τ , artificielle et qui n'ajoute pas d'information [103], et qui lie partie réelle et partie imaginaire du spectre par la relation de Kramers-Krönig selon la variable τ . Ceci ne modifie en rien la partie réelle du spectre bidimensionnel².

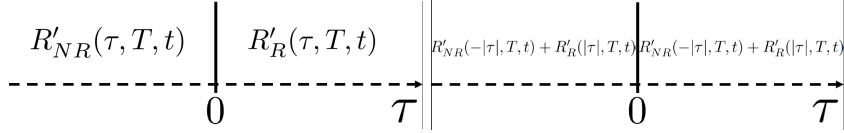


FIGURE 1.17 – Illustration de la symétrisation de la fonction réponse BOXARS par rapport aux impulsions de pompe réalisée dans le cas d'une géométrie pompe-sonde. A gauche : fonction réponse en géométrie BOXCARS. Pour $\tau < 0$, la partie résonante en ω_{10} ne contient que les contributions non-rephasantes. Pour $\tau > 0$, seules les contributions rephasantes participent au dipôle. A droite, fonction réponse en géométrie pompe-sonde, qui est la version symétrisée par rapport à τ de la fonction réponse en géométrie BOXCARS.

En conclusion, si la géométrie BOXCARS présente l'apparent avantage de permettre une meilleure sélectivité de l'excitation ainsi qu'un découplage de l'intensité de l'impulsion homodyne, et donc le meilleur rapport signal-sur-bruit, il faut réaliser deux expériences BOXCARS (en permutant les impulsions de pompe) pour obtenir un signal absorptif, qui est le signal bidimensionnel sous sa forme la plus exploitable. Expérimentalement, effectuer la somme de ces deux mesures sans introduire de source d'erreur est assez complexe. La géométrie pompe-sonde, en revanche, réalise intrinsèquement une permutation des impulsions de pompes car leurs vecteurs d'onde sont indiscernables : une mesure en géométrie pompe-sonde, pour les valeurs $\tau < 0$ et $T > 0$, collecte $R = R_1 + R_2 + R_3 + R_7 + R_8 + R_9 = R_R + R_{NR}$, avec une meilleure résolution, mais un rapport signal-sur-bruit moins bon que la mesure BOXCARS.

Choix d'un chemin de cohérence par cyclage de phase Supposons qu'une expérience de spectroscopie bidimensionnelle mène à la collecte d'un signal peu sélectif. Sa fonction réponse ordonnée en temps comprendra alors un certain nombre de chemins de cohérence $R^{(3)} = \sum_i R_i$. Cependant, chaque chemin de cohérence R_i récolte la somme des CEP des champs complexes résonants. Si on dispose d'une solution technologique pour contrôler les CEP de certaines impulsions, comme les façonneurs linéaires, alors on peut mettre au point des protocoles à l'issue desquels on améliore la sélectivité de l'excitation et le rapport signal-sur-bruit. Ces protocoles sont appelés protocoles de cyclage de phase.

Ces protocoles consistent à réaliser un ensemble de K échantillonnages de

2. En effet, le terme réel de la transformée de Fourier d'une distribution d'Heaviside est un Dirac, qui est l'élément neutre pour la convolution

la même fonction $R^{(3)}$, où une sélection d'impulsions a des valeurs de CEP bien choisies. Lorsqu'on somme les résultats des mesures, certains chemins de cohérences interfèrent destructivement, tandis que d'autres interfèrent constructivement (de manière purement numérique). On parvient à élaborer ainsi des protocoles permettant de combiner simplicité, excellente sélectivité. En particulier, une expérience de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie entièrement colinéaire a été réalisée en 2003 [134] grâce à un façonneur linéaires programmables dans le domaine visible. Dans le moyen infrarouge, ces façonneurs présentent généralement des caractéristiques techniques limitant la résolution des spectres bidimensionnels en ω_τ . Comme l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle particulière que nous avons réalisée nécessitait avant tout une très bonne résolution spectrale selon les deux axes, ces façonneurs, dans le domaine infrarouge, restent pour l'instant moins adaptés. Notons pour conclure que les expériences d'amélioration de sélectivité par cyclage de phase sont courantes en RMN multidimensionnelle, où il est aisé de contrôler le phasage des impulsions [35].

Tout au long de cette partie, nous avons donc établi que :

- les expériences de spectroscopie bidimensionnelle que nous réaliserons seront effectuées dans le domaine mixte : nous échantillonons une fonction $R^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$ selon τ et ω_t . Ce mode de spectroscopie est nommé spectroscopie bidimensionnelle cohérente dans le domaine temporel par la suite.
- ces expériences seront réalisées en géométrie pompe-sonde : bien qu'elle n'offre pas la même qualité de signal que les expériences en géométrie BOXCARS, la production directe de spectres bidimensionnels absorbatifs et la facilité d'implémentation constituent des attraits non négligeables. En outre, le rapport signal-sur-bruit peut toujours être amélioré en augmentant le nombre d'acquisitions. Or nous verrons que nous construirons un spectromètre rapide, pour lequel cette contrainte de moyennage ne s'avèrera pas rédhibitoire.
- l'expérience de spectroscopie en géométrie pompe-sonde, bien que moins sélective que l'expérience BOXCARS, offre accès aux mêmes informations, y compris la phase spectrale du champ rayonné si l'on fait usage de la causalité en $t..$
- par la suite, notre expérience de spectroscopie en géométrie pompe-sonde mesurera la fonction telle que $\tau \geq 0$ et $T \geq 0$. La fonction réponse expérimentale sera donc : $R^{(3)} = R_1 + R_2 + R_3 + R_7 + R_8 + R_9$, somme de deux fonctions réponses $R_R = R_1 + R_2 + R_3$ (rephasantes) et $R_{NR} = R_7 + R_8 + R_9$ (non rephasantes) qui sont mesurées séparément en géométrie BOXCARS : la géométrie pompe-sonde mesure une fonction réponse qui est la fonction réponse BOXCARS symétrisée par rapport aux deux pre-

mières impulsions de pompe.

En conclusion, l'écriture des fonctions réponses expérimentales que nous avons effectuée suffit à décrire avantages et inconvénients d'une expérience, et à mener une description quantitative simplifiée du milieu (dans le modèle de Bloch). Rappelons cependant que nous avons établi cette présentation en usant de l'approche diagrammatique, et du modèle de Bloch. L'approche diagrammatique reste valable quel que soit le modèle décrivant le système. A l'opposé, le modèle de Bloch exprime la réponse non-linéaire comme une suite de réponses percussionnelles indépendantes, ce qui découle directement de la modélisation du bain en constantes de temps de relaxation. Nous verrons lors de l'analyse des résultats que ces expériences de spectroscopie non-linéaire peuvent révéler des informations plus riches que celles contenues dans la modélisation de Bloch.

Chapitre 2

Impulsion infrarouge : génération, acquisition

Ce chapitre traite de l'environnement expérimental construit pour réaliser les expériences de spectroscopie non-linéaire. Cet environnement comporte trois parties principales, dont les fonctions sont la génération d'impulsions infrarouges, la détection des impulsions, et une solution technique d'acquisition en continu des divers signaux utiles aux expériences envisagées. Dans un premier temps, nous effectuerons une présentation assez succincte de la technique de génération des impulsions infrarouges, la construction de cette solution ayant été menée à bien lors de travaux précédents [141]. Puis, le spectromètre original utilisé pour mesurer les impulsions infrarouges sera examiné en détail. Le fonctionnement de ce spectromètre, construit au LOB en 2007 [79] et amélioré en 2009 [88], a été approfondi et fiabilisé au cours de ce travail, en particulier au niveau de la calibration des spectres infrarouges en longueur d'onde. Enfin, la dernière partie décrit le travail réalisé pour assurer l'acquisition continue, et synchrone, des multiples signaux nécessaires aux expériences envisagées. Ce dernier problème a donné lieu à la construction d'une solution à la fois informatique et électronique, permettant une telle acquisition et le traitement numérique des données en continu pour un grand nombre d'expériences.

2.1 Génération des impulsions infrarouges

Cette première partie est dévolue à la description des deux sources infrarouges femtoseconde utilisées. Celles-ci ont été construites au cours de travaux précédents [141]. Les impulsions générées présentent les caractéristiques d'être accordables autour de $5\text{ }\mu\text{m}$, de durée à mi-hauteur environ 130 fs [140, 106].

La première source délivre des impulsions d'énergie $2\text{ }\mu\text{J}$ cadencées à 1 kHz , la seconde génère des impulsions d'énergie $35\text{ }\mu\text{J}$ cadencées à 1 kHz . Nous nous contentons au cours de cette partie de décrire ces sources infrarouges en mettant éventuellement à jour les caractéristiques techniques.

2.1.1 Considérations générales

Cahier des charges de nos sources infrarouges

Afin de mener à bien des expériences de spectroscopie bidimensionnelle et de contrôle cohérent, l'impulsion infrarouge doit satisfaire à un certain nombre d'exigences. Ce cahier des charges et l'élaboration de la source infrarouge y obéissant découlent de travaux précédents [142, 141], et je me contente d'en rappeler les principaux éléments.

- l'énergie contenue dans l'impulsion infrarouge doit être la plus importante possible. En particulier, l'expérience d'ascension vibrationnelle réalisée au LOB utilisait des impulsions d'énergie valant $4\mu\text{J}$ [143]. La deuxième source contient de l'ordre de $30\text{ }\mu\text{J}$ par impulsion.
- travailler en régime cohérent signifie que les durées de l'interaction sont plus courtes que les durées de vie des cohérences du système. Celles-ci valent 1.6 ps dans le cas d'une molécule de CO couplée à l'hémoglobine [143].
- la source doit présenter un spectre assez large pour couvrir les transitions que l'on veut atteindre. En particulier, les expériences d'ascension vibrationnelle impliquent un spectre de largeur à mi-hauteur au moins égale à 200 cm^{-1} .
- enfin, il est souhaitable que la source soit facilement accordable : cela donne un degré de liberté intéressant dans les expériences de contrôle cohérent. L'architecture de notre source, héritée de travaux précédents, satisfait largement à cette contrainte en promettant d'être accordable entre $4\mu\text{m}$ et $12\mu\text{m}$ [142].

La contrainte nouvelle réside dans l'ajout d'un dispositif de façonnage d'impulsions infrarouges, dont les pertes d'insertion rendent plus sévère la contrainte en énergie. En effet, comme nous envisageons de façonner des impulsions à large spectre et que le rendement énergétique de notre façonneur est de l'ordre de 15% en large bande, il est nécessaire de disposer du maximum d'énergie envisageable. En conséquence, une partie des efforts consentis au LOB a eu pour but de créer une deuxième source infrarouge, d'architecture et de caractéristiques similaires, mais de puissance un ordre de grandeur supérieur. Deux sources infrarouges coexistent ainsi dans la pièce, dont l'une est directement issue des travaux précédents, et la deuxième une autre version plus puissante. Les résultats

expérimentaux présentés dans ce mémoire, dont une partie ne sont que des travaux préliminaires à la réalisation d'expérience de contrôle cohérent, ont été obtenus à partir de la première source, car ils ne requéraient pas l'usage d'impulsions très intenses. Dans toute la suite, nous noterons MIR1 la source infrarouge de faible énergie, et MIR2 son équivalent en haute énergie.

Technologies et état de l'art

La première contrainte concerne la durée de l'impulsion. Une condition nécessaire pour qu'une cavité laser crée des impulsions femtosecondes est que sa courbe de gain présente une largeur supérieure à 10 THz [64]. A l'heure actuelle, un milieu proposant une telle courbe de gain centrée autour de $5\text{ }\mu\text{m}$ n'existe pas. Aussi l'impulsion femtoseconde dans le moyen infrarouge est construite grâce à un mélange non-linéaire, réalisant un processus de différence de fréquences de deux autres impulsions. Il suffit d'avoir deux spectres tels que, pour des fréquences centrées en ω_1 et ω_2 , $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{5\mu m}$. Ce mélange a lieu dans un cristal non-linéaire, et l'efficacité du procédé provient essentiellement des propriétés de ces cristaux.

Afin de générer des impulsions intenses, il est essentiel que ce cristal :

- soit transparent pour toutes les fréquences impliquées
- possède un coefficient non-linéaire d_{eff} le plus élevé possible

Par ailleurs, le mélange de trois impulsions n'est efficace que si ces impulsions se recouvrent temporellement durant toute la propagation dans le cristal, aussi faut-il s'assurer que la dispersion de vitesse de groupe du cristal est la plus faible possible. Enfin, comme tout mélange non-linéaire, sensible à la phase du champ, celui-ci n'est efficace qu'à la condition de vérifier une condition d'accord de phase, qui assure que l'impulsion générée se construit progressivement dans le cristal par interférence constructive.

Des impulsions dans le moyen infrarouge ont été générées directement par redressement optique d'une impulsion initiale dans des cristaux de GaAs [16], puis de GaSe et AgGaS₂ avec accord de phase [65, 68]. Les impulsions infrarouges, créées à partir d'impulsions issues d'un laser TiSa à 800nm, étaient alors peu intenses.

L'amplification paramétrique optique (OPA) constitue une technique puissante pour générer des impulsions intenses et à large spectre dans un domaine de fréquence différent de celui des cavités laser. Toutefois, obtenir une impulsion dans le moyen infrarouge à l'issue d'un unique OPA reste délicat : il s'agit de trouver un cristal dont la plage de transparence couvre la longueur d'onde du laser et le domaine infrarouge. De plus, ce cristal doit avoir un fort coefficient non-linéaire et une dispersion de vitesse de groupe très faible. Cette dernière

condition est d'ailleurs cruciale puisqu'elle est impliquée non seulement dans l'efficacité du processus, mais également dans la largeur du spectre signal qu'on peut amplifier de manière efficace [22, 41, 157]. Un tel OPA, construit à partir d'un cristal de HgGa_2S_2 pompé par un laser Cr :forsterite à $1.25 \mu\text{m}$, a en effet été construit, qui présentait un rendement de 5%, pour des largeurs de spectres 90 cm^{-1} accordables dans le moyen infrarouge [119]. D'autres solutions similaires [20] existent également, dont l'originalité tient essentiellement au choix des cristaux.

La solution la plus courante est cependant de séquencer la génération en deux étapes, ce qui permet d'utiliser deux cristaux différents, chacun d'entre eux étant alors choisis pour optimiser une étape du processus [20].

2.1.2 Architecture de nos sources infrarouges

Aussi, la solution retenue au LOB [141] comprend un OPA à deux étages, suivi d'un cristal de différence de fréquences (DFG). Décrivons le rôle de chaque étape :

- un cristal de BBO est pompé dans un OPA par un laser centré à $0.8 \mu\text{m}$, et génère deux impulsions femtoseconde dites signal s et complémentaire i (pour « idler » en anglais), de longueur d'onde centrées en $1.38 \mu\text{m}$ et $1.9 \mu\text{m}$
- un cristal de GaSe réalise la différence de fréquence entre ces deux impulsions, générant alors des impulsions infrarouges accordables

Les deux sources primaires à 800nm

La différence entre les deux sources infrarouges provient essentiellement de l'impulsion femtoseconde visible originelle, dite source primaire, à partir de laquelle est engendré l'infrarouge. Ces deux impulsions visibles femtosecondes sont toutes deux créées suivant le processus d'amplification à dérive de fréquence [129] :

1. un oscillateur fournit un train d'impulsions femtosecondes de faible énergie
2. un étireur allonge temporellement les impulsions femtosecondes
3. une des impulsions du train issue de l'étireur, sélectionnée à l'aide d'une cellule de Pockels, est amplifiée par émission stimulée dans une cavité régénérative
4. en sortie de cavité régénérative, un compresseur à réseau comprime l'impulsion étirée et énergétique.

Les sources primaires des impulsions MIR1 et MIR2 obéissent bien à ce principe global, mais certaines différences méritent d'être détaillées.

1. Dans le cas de la source MIR1, l'impulsion primaire à $0.8 \mu\text{m}$ provient d'un laser commercialisé par la société SpectraPhysics (Hurricane) : un oscillateur (MaiTai), cadencé à 80 MHz, délivre des impulsions de spectre centré environ à 800nm, et de durée 100 fs. Il est suivi par une cavité régénérative où un cristal de Ti :Sa est pompé par un laser Nd :YLF (Evolution10) de 10 W, cadencé à 1kHz et de longueur d'onde 527 nm. En définitive, ce dispositif fournit des impulsions cadencées à 1KHz, centrées en 800nm, et de durées inférieures à 130fs. L'énergie par impulsion est de l'ordre de 0.8mJ.
2. La source primaire de MIR2, construite par Adeline Bonvalet, produit des impulsions de mêmes caractéristiques que la première, mais avec une énergie pouvant atteindre 10 mJ. Dans le laser Hurricane, une lame $\frac{\lambda}{2}$ suivie d'un cube séparateur de polarisation permet de répartir l'impulsion amplifiée étirée entre une impulsion qui sera comprimée (fournissant la source primaire précédente) et une impulsion étirée. En tournant cette lame de phase, il est donc possible de récupérer l'impulsion produite par le Hurricane avant sa compression. Celle-ci est alors amplifiée dans un autre cristal TiSa refroidi à -160°C au cours d'un processus à 4 passages dans le cristal, dont chacun correspond à une amplification par émission stimulée dans le cristal pompé par les lasers de pompe (détaillés dans la figure 2.1). A la suite de cette amplification, le faisceau est comprimé à l'aide d'un compresseur à réseau, pour enfin obtenir l'impulsion primaire de MIR2. Le faisceau à 800 nm ainsi obtenu présente une puissance moyenne de 10 W pour une durée à mi-hauteur de 130 fs.

L'amplification paramétrique optique

Le premier étage de la génération d'infrarouge est un OPA, qui utilise la même architecture pour les deux sources MIR1 et MIR2. La seule différence réside dans la dimension du waist des faisceaux à 800 nm, ce qui n'impose que de redimensionner les optiques de l'OPA d'une source infrarouge à l'autre. L'OPA comporte deux étapes de mélange non-linéaire qui sont toutes les deux mises en oeuvre dans le même cristal de BBO. Ceci simplifie l'accordabilité du système [69, 28, 141]. Le mélange non-linéaire crée deux impulsions, l'impulsion signal et l'impulsion complémentaire :

- au cours du premier passage, une impulsion s faible, fournie par un continuum, est amplifiée par amplification paramétrique, donnant également lieu à la création du complémentaire $\omega_p - \omega_s = \omega_i$. Comme l'impulsion s est initialement très faible, le gain de ce processus est très élevé.
- au cours du second passage, on réalise l'amplification paramétrique de

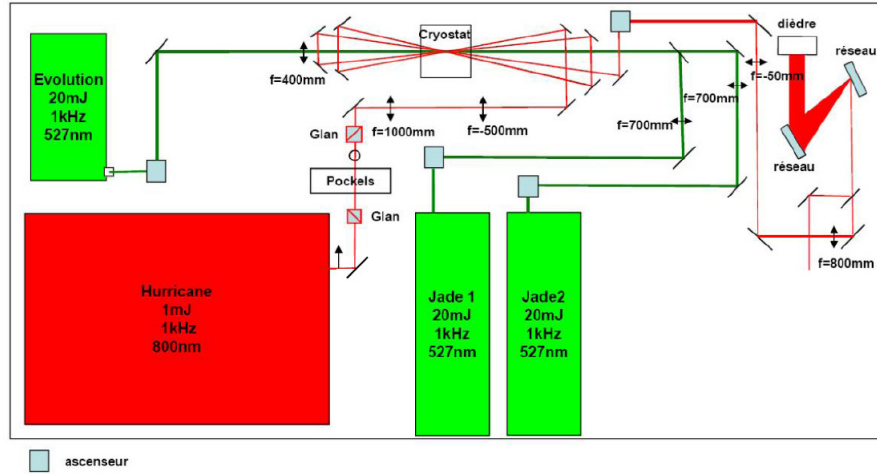


FIGURE 2.1 – Schéma de la source primaire de MIR2 (800 nm, 130 fs, 10 W). L'impulsion à 800 nm, étirée, issue du Hurricane, est amplifiée par émission stimulée dans le cristal de TiSa au cours de 4 passages dans le cristal pompé par les lasers Jade1, Jade2 (Thales), et Evolution (SpectraPhysics) focalisés dans le cristal ($f=400$ mm et $f=700$ mm). Un afocal ($f=-100$ mm et $f=500$ mm) adapte la taille de l'impulsion initiale à la dimension commune des faisceaux de pompe.

l'impulsion signal créée au premier passage. Comme l'énergie de ces impulsions n'est plus négligeable, le mélange non-linéaire transfère efficacement l'énergie de l'impulsion de pompe aux impulsions signal et complémentaire.

Les ondes signal et complémentaire ont des spectres accordables respectivement entre $[1.2; 1.6]$ et entre $[1.6; 2.2]$ μm . L'emploi d'un cristal de BBO, de dispersion faible à ces longueurs d'onde et de grande efficacité non-linéaire, permet d'obtenir deux impulsions signal et complémentaire de spectres larges, avec une très bonne efficacité[141]. L'accord de phase (de type II) peut être ajusté par rotation du cristal. L'impulsion de pompe et l'impulsion complémentaire sont polarisées selon l'axe extraordinaire du BBO : ainsi, les ondes impliquées dans le mélange possèdent d'emblée des polarisations adéquates pour l'étage de différence de fréquences. Lors de chacun de ces passages, les trois faisceaux sont colinéaires, comme cela est représenté sur la figure 2.2.

Le premier passage : génération paramétrique optique 2% de l'énergie du faisceau de la pompe est prélevée lors du premier passage, sa polarisation est tournée perpendiculairement, et l'impulsion est focalisée dans une lame de saphir pour obtenir un continuum de lumière blanche polarisé selon l'axe ordinaire du BBO. Une fraction de ce continuum, sélectionnée par accord de phase lors du

La largeur à mi-hauteur des spectres des impulsions signal et complémentaire dépend alors essentiellement de l'épaisseur du cristal : elle est inversement proportionnelle à cette épaisseur, et le spectre s'élargit avec la finesse du cristal. Cependant, le gain diminue également, et un compromis entre largeur de spectre et énergie doit être choisi. Dans notre cas, cette épaisseur vaut 4 mm pour l'OPA de MIR1, et 2 mm pour l'OPA de MIR2.

La différence de fréquences

La dernière étape réalise la différence de fréquence au sein d'un cristal de GaSe. A cause de la dispersion du BBO, les impulsions signal et complémentaire sont décalées temporellement en sortie d'OPA. Afin d'assurer le recouvrement temporel des impulsions signal et complémentaire, un compensateur de Babinet-Soleil synchronise les impulsions signal et complémentaire. Par ailleurs, le cristal de GaSe, en plus de posséder une efficacité non-linéaire élevée ($d_{eff} = 54 \pm 10 \text{ pm V}^{-1}$), supporte un accord de phase de type I et II, facilement réglable en tournant le cristal d'un angle de 30° autour de son axe optique [141]. Cette facilité à basculer la polarisation de l'infrarouge est parfois très utile. En définitive, les sources MIR1 et MIR2 produisent des impulsions accordables facilement entre 4 et $6 \mu\text{m}$. Les performances énergétiques des deux sources infrarouges sont résumées dans le tableau 2.3 : Nous remarquons dans ce tableau récapitulatif

Source IR	Source primaire	1 ^{er} étage	Energie de l'OPA	Energie IR
MIR1	220 μJ	2.5 μJ	45 μJ	2 μJ
MIR2	5 mJ	50 μJ	1 mJ	35 μJ

FIGURE 2.3 – Tableau résumant les caractéristiques énergétiques des deux sources infrarouges.

que toute l'énergie de la source primaire (potentiellement 10 mJ) n'est pas exploitée pour des raisons de tenue au flux des optiques. De même que pour l'OPA, la largeur du spectre issu de la DFG décroît avec l'épaisseur du cristal, qui vaut $500 \mu\text{m}$ pour les deux sources infrarouges.

En définitive, la source MIR1 délivre des impulsions de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 100 cm^{-1} . Il a été montré expérimentalement dans un montage similaire de génération d'infrarouge qu'il est possible d'augmenter significativement la largeur du spectre infrarouge sans perdre trop d'énergie, en utilisant un cristal de BBO plus fin, d'épaisseur 2 mm, ce qui a permis un élargissement du spectre d'un facteur 2 (passant de 400 nm à 850 nm), aux prix d'une perte d'énergie de 20% [124]. Pour la source MIR2, un cristal de BBO de 2 mm est effectivement utilisé. Après avoir présenté la génération d'impulsions infrarouges femtosecondes, nous allons aborder la problématique de la détection. Aux lon-

guez d'onde utilisées, la détection des impulsions femtosecondes n'est en effet pas un problème simple. Ceci sera le sujet de la partie suivante.

2.2 Le spectromètre par upconversion

Il existe deux architectures courantes de spectromètre dans le domaine infrarouge. Les spectromètres dits par transformée de Fourier (FTIR) constituent la première classe [49]. La seconde catégorie regroupe les spectromètres dispersifs, dans lequel un dispositif, généralement un réseau de diffraction, réalise la dispersion des longueurs d'onde. Cette dernière architecture peut ensuite contenir un détecteur unique, auquel cas il s'agit d'un monochromateur, et la mesure d'un spectre nécessite plusieurs acquisitions. Ou bien on peut associer à l'optique dispersive une barrette de détecteurs HgCdTe, et la séparation des longueurs d'onde autorise une mesure multiplexée du spectre. Aussi, la plupart des expériences de spectroscopie femtoseconde dans le moyen infrarouge utilisent-elles des barrettes de détecteurs HgCdTe comprenant 32, 64 ou 128 pixels [2].

2.2.1 Etat de l'art des spectromètres dans le domaine du moyen infrarouge

Les spectromètres dispersifs dans l'infrarouge

Les spectromètres dispersifs associent une optique dispersive, qui sépare les longueurs d'onde du spectre, à un tableau (1D ou 2D) de détecteurs. L'optique dispersive est le plus souvent un réseau de diffraction en échelle pour optimiser la diffraction d'un ordre donné, puis, un dispositif d'imagerie conjugue chacun de ces faisceaux avec un pixel du tableau de détecteurs. Une représentation d'un spectromètre dispersif est donnée dans la figure 2.4. Les taches images ont dans le meilleur des cas la taille d'une tache d'Airy, dont la taille caractéristique vaut $1.22 \frac{\lambda}{d}$ où d est l'ouverture du dispositif d'imagerie. Dans le moyen infrarouge, les grandes longueurs d'onde impliquent une augmentation de la tache de diffraction, tout autre paramètre fixé par ailleurs. Cette propriété constitue un frein à la constitution d'un spectromètre dispersif de grande résolution, indépendamment de la résolution du réseau [79]. Il faut alors compenser par une optique ayant une grande ouverture, ce qui augmente l'encombrement du spectromètre.

Par ailleurs, les détecteurs sensibles aux longueurs d'onde dans le moyen infrarouge souffrent généralement d'une faible sensibilité [2], et nécessitent une électronique plus compliquée que les détecteurs CCD dans le domaine visible. Des tableaux de détecteurs en HgCdTe (que nous appellerons MCT, pour Mercury Cadmium Tellurium, par la suite) sont ainsi commercialisés, mais sont

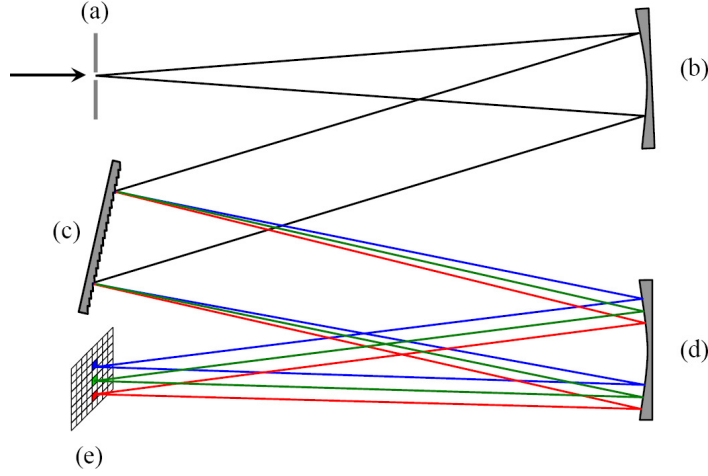


FIGURE 2.4 – Schéma de principe d'un spectromètre à réseau. En (a) : une fente, placée au foyer du premier miroir concave (b) diffracte le champ incident. En (c) : réseau dispersif. En (d) : miroir concave. En (e) : tableau de détecteurs placé au foyer du miroir concave (d) (extrait de [64])

onéreux, et limités à 128 pixels actuellement [7], ce qui est un ordre de grandeur de moins que le nombre de pixels dans une matrice de détecteurs CCD. Ainsi, même si le spectromètre est dimensionné pour que la résolution spectrale soit intéressante, le nombre de pixel disponibles limitera soit la résolution, soit le domaine de fréquence couvert par la mesure. Pour toutes ces raisons, les spectromètres dispersifs dans le moyen infrarouge sont limités. L'avantage, néanmoins, de tels dispositifs, est d'offrir la possibilité de réaliser des mesures rapides.

La spectrométrie par transformée de Fourier

Une autre technique de mesure d'un spectre infrarouge est la spectrométrie par transformée de Fourier, qui consiste en la mesure de la fonction d'auto-corrélation du champ infrarouge [49]. Il suffit pour cela de disposer d'un interféromètre et d'un détecteur monocalal intégrateur. Si l'interféromètre est réglé à un délai τ , alors ce détecteur délivre le signal :

$$S(\tau) = 2\Re[\mathcal{E}(t) \otimes \mathcal{E}^*(-t)](\tau) \quad (2.1)$$

L'essentiel de la difficulté expérimentale consiste à échantillonner correctement la fonction $S(\tau)$. Soit $d\tau$ le pas d'échantillonnage et $\Delta\tau$ l'intervalle total parcouru lors de l'enregistrement, alors [49] :

- le délai τ pour chaque échantillon doit être très précisément connu pour

éviter des distorsions dans le spectre final

- le critère de Shannon-Nyquist impose un pas d'échantillonnage $d\tau < \frac{1}{2\nu_0}$ où ν_0 est la fréquence infrarouge maximale. Pour une longueur d'onde infrarouge de $5 \mu\text{m}$, $d\tau < 8.3 \text{ fs}$.
- la résolution fréquentielle vaut $\delta\nu = \frac{1}{\Delta\tau}$.

Notre spectromètre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde contient notamment un spectromètre par transformée de Fourier : cet élément est représenté isolé du reste du montage dans la figure 2.5. Un soin particulier y a été apporté

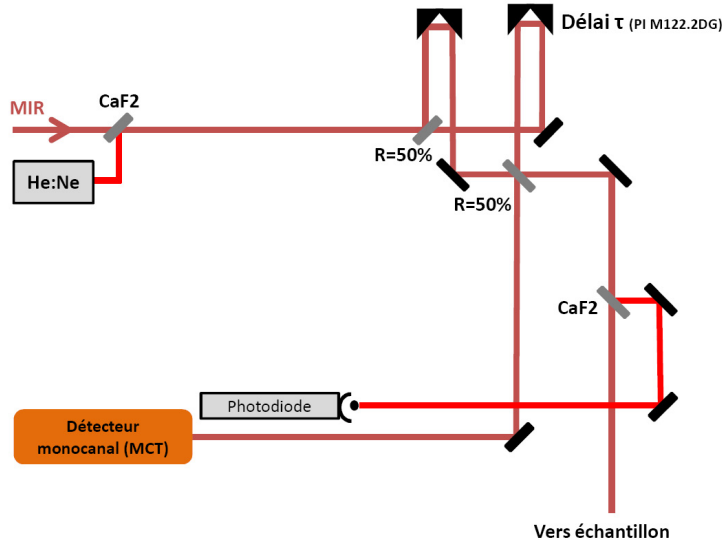


FIGURE 2.5 – Schéma de la partie de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle qui constitue un spectromètre par transformée de Fourier. L'interféromètre réglant le délai τ balaie des intervalles de l'ordre de 30ps. Le laser HeNe, co-propageant, est utilisé pour mesurer très précisément les délais τ_i auxquels on échantillonne l'autocorrélation $S(\tau)$.

lors de sa construction, en particulier au sujet de la mesure du délai de l'interféromètre pour chaque échantillon de la fonction $S(\tau)$. La méthode retenue, qui fait intervenir un laser HeNe co-propageant avec l'impulsion infrarouge, sera présentée en détail dans la partie sur la spectroscopie bidimensionnelle. Nous nous contentons ici de montrer un spectre obtenu par cette méthode (cf Figure 2.6). En conclusion, si la spectroscopie par transformée de Fourier présente, comme l'interférométrie temporelle, l'avantage de pouvoir fournir des spectres à très grandes résolutions spectrales (il suffit pour cela d'augmenter $\Delta\tau$), son implémentation souffre de deux principaux inconvénients qui sont :

- il faut prendre quelques précautions expérimentales lors de l'échantillonnage de $S(\tau)$ pour bénéficier des avantages de cette méthode de mesure
- la mesure n'est pas instantanée car elle nécessite un balayage du délai τ

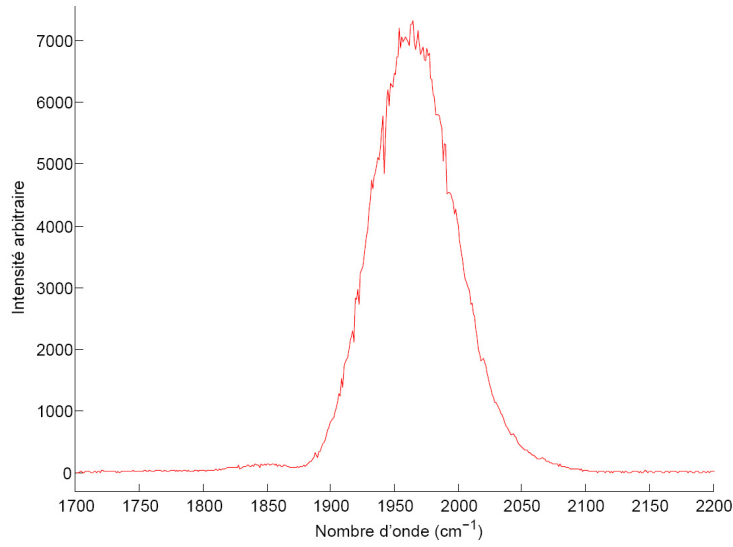


FIGURE 2.6 – Spectre infrarouge mesuré par spectroscopie par transformée de Fourier. Pour cette mesure : $\Delta\tau = 30$ ps (soit une résolution de 0.03THz), $d\tau = 1$ fs. Les pics d'absorption visibles correspondent à des pics d'absorption intense de la vapeur d'eau présente dans l'air en 1918,1923,1942,1967,1992,2016,2043 cm^{-1} ([24])

2.2.2 Le spectromètre par conversion de fréquence

Principe du spectromètre

Une alternative ingénieuse, combinant les avantages d'une mesure multiplexée et d'une bonne résolution spectrale, consiste à translater le spectre infrarouge vers le domaine visible, autorisant ainsi l'emploi de spectromètres dispersifs dans le domaine visible dont les détecteurs sont plus performants que dans l'infrarouge [56, 79, 26]. Afin de réaliser cette conversion de fréquence, la technique retenue au LOB repose sur un mélange non-linéaire à trois ondes utilisant une impulsion à dérive de fréquence [79]. Un processus de somme de fréquence de l'impulsion infrarouge et d'une impulsion très étirée génère ainsi une troisième impulsion dans le domaine visible : cette dernière est appelée image de l'impulsion infrarouge dans le visible, ou encore impulsion convertie. La spécificité de notre méthode provient de l'emploi d'une deuxième impulsion très étirée, justifiant qu'on parle de conversion de fréquence avec impulsion étirée (CPU, Chirped Pulse Upconversion). Le dispositif sera par la suite appelé spectromètre CPU.

Bien que le mélange non-linéaire des impulsions puisse mener en théorie à une perte de sensibilité du spectromètre à cause de la perte de photons lors de la somme de fréquence, en réalité la sensibilité des détecteurs dans le domaine

visible compense celle des détecteurs HgCdTe. Ainsi, des expériences de spectroscopie bidimensionnelle dans l'infrarouge, qui « a priori » fournissent un champ signal peu intense, ont pu être réalisées avec succès à l'aide de cette technique [104, 2]. Ces expériences ont été réalisées en géométrie BOXCARS.

Une comparaison rigoureuse entre un spectromètre dispersif comprenant un tableau de 32 détecteurs HgCdTe et un spectromètre CPU a été effectuée récemment : pour cette étude, la résolution spectrale est environ 5 fois meilleure dans le cas du spectromètre CPU [76]. Cette étude montre en particulier que le niveau de bruit contenu dans les spectres CPU est plus élevé que le niveau de bruit contenu dans les spectres détectés par un tableau de détecteurs MCT. De plus, il est montré que la majeure contribution au bruit provient des fluctuations de l'intensité de l'impulsion étirée, et qu'en corrigeant numériquement cette source de fluctuation, le niveau de bruit devient sensiblement inférieur au niveau de bruit contenu dans les spectres mesurés directement dans l'infrarouge.

Au LOB, nous disposons d'un spectromètre dispersif dans le domaine visible (Acton Sp2500i), pouvant utiliser trois réseaux de diffraction : un réseau à 150 traits.mm⁻¹, peu résolu mais utile pour trouver des signaux très faibles, un réseau à 1200 traits.mm⁻¹, et un réseau à 1800 traits.mm⁻¹. Toutes les mesures présentées au cours de ce mémoire ont été obtenues dans la configuration du spectromètre fonctionnant avec le réseau à 1200 traits.mm⁻¹.

Description expérimentale La conversion de fréquence du spectre infrarouge vers le domaine visible repose donc sur l'utilisation d'une tierce impulsion, très étirée. Dans notre cas, cette impulsion provient d'un prélèvement effectué en sortie de la cavité régénérative du laser femtoseconde, avant la compression de l'impulsion. Techniquement, la somme de fréquences des impulsions infrarouges et étirées a lieu dans un cristal de MgOLiNbO₃ ($\theta = 45^\circ$, accord de phase de type I) [79]. L'impulsion étirée, que nous noterons par la suite $\mathcal{E}_c(t)$, est caractérisée par un spectre gaussien centré en 800 nm (soit $\Omega_0 = 2355 \text{ ps}^{-1}$), et une dérive de fréquence linéaire $\phi_c^{(2)} = 4 \text{ ps}^2$. Nous avons vu dans la première partie que la durée à mi-hauteur de l'impulsion vaut alors 110 ps. La conversion de fréquence consiste en la somme de fréquence d'un champ infrarouge $\mathcal{E}$ et du champ $\mathcal{E}_c$. Pour une impulsion $\mathcal{E}$ dont le spectre est centré en 5 μm (soit $\omega_0 = 376 \text{ ps}^{-1}$, le spectre de l'impulsion générée est centré en 690 nm ($\omega = \omega_0 + \Omega_0 = 2731 \text{ ps}^{-1}$), qui est bien dans la gamme des détecteurs CCD. Nous noterons par la suite $\mathcal{E}_{cpu}(t)$ le champ image, dit aussi converti, du champ infrarouge.

Image de l'impulsion infrarouge dans le domaine visible

Appelons $A_c(t)$ l'enveloppe réelle de $\mathcal{E}_c(t)$, Ω_0 la fréquence de sa porteuse, et $\Phi_c(t)$ sa phase temporelle. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre,

l'impulsion $\mathcal{E}_c(t)$, très étirée, s'écrit :

$$\mathcal{E}_c(t) = A_c(t)e^{-i\Phi_c(t)} \quad (2.2)$$

$$\Phi_c(t) = \Omega_0 t + \frac{t^2}{2\phi_c^{(2)}} \quad (2.3)$$

Le cristal travaillant loin de toute résonance, $\chi^{(2)}$ est réel et indépendant de la fréquence, aussi, en supposant la condition d'accord de phase vérifiée sur toute la bande spectrale, le rendement non-linéaire est constant sur tout le spectre infrarouge et le mélange est instantané [88]. Soit τ le délai entre l'impulsion étirée et l'impulsion infrarouge, alors l'expression exacte de $\mathcal{E}_{cpu}(t)$ prend la forme :

$$\mathcal{E}_{cpu}(t) \propto \mathcal{E}(t) \cdot A_c(t - \tau)e^{-i\Phi_c(t - \tau)} \quad (2.4)$$

Où l'expression de la constante de proportionnalité provient du calcul usuel de la propagation d'un champ non-linéaire rayonné dans le cadre de l'approximation paraxiale, de l'enveloppe lentement variable, à la sortie du cristal de MgO :LiNbO3 [21]. Dans toute la suite, nous allons étudier l'influence de la durée de l'impulsion infrarouge sur son image dans le domaine visible.

Revenons sur le terme $A_c(t)$. Celui-ci, multiplicatif, devient un terme de convolution dans l'espace de Fourier, et donc limitera la résolution de notre spectromètre. Néanmoins, comme la durée à mi-hauteur en intensité de l'impulsion est de 110ps, la variation de l'enveloppe $|A_c(t)|^2$ vaut seulement 10% pour une durée de 43 ps : ceci qui justifie qu'on supposera dans toute la suite que $A_c(t) = 1$.

Il est fructueux de développer la fonction $\Phi_c(t)$ au voisinage de τ pour la suite. Ce développement s'écrit :

$$\Phi_c(t) = \Phi_c(\tau) + \Omega_c(\tau) \cdot (t - \tau) + \frac{1}{2\phi_c^{(2)}}(t - \tau)^2 \quad (2.5)$$

$$\Omega_c(\tau) = \frac{\partial \Phi_c}{\partial t}(\tau) = \Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c^{(2)}} \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_c}{\partial t^2} = \frac{1}{\phi_c^{(2)}} \quad (2.7)$$

Cas idéal d'une impulsion infrarouge femtoseconde Examinons ensuite le résultat de la somme de fréquence dans le cas d'une impulsion infrarouge courte, d'une durée à mi-hauteur $\Delta t = 500$ fs, qui se mélange avec une impulsion étirée retardée d'un délai τ . Alors $\frac{\Delta t^2}{4\phi_c^{(2)}} = 0.03$ rad et le terme quadratique dans la phase temporelle de $\Phi_c(t)$ peut être négligé. En conséquence, dès lors que nous traiterons de la conversion d'une impulsion infrarouge femtoseconde, nous considérerons que le champ $\mathcal{E}(t)$ se mélange avec un champ monochromatique

dont la pulsation est, pour un délai τ entre les deux impulsions, $\Omega_c(\tau)$. Le résultat devient alors :

$$\mathcal{E}_{cpu}(t) = \mathcal{E}(t) e^{-i(\Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c(2)})t} \cdot e^{-i \frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}} \quad (2.8)$$

Dans le domaine spectral, la transformée de Fourier selon t donne :

$$\mathcal{E}_{cpu}(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c(2)}) \cdot e^{-i \frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}} \quad (2.9)$$

En définitive, dans le cas d'une impulsion courte, le champ image pourra effectivement être vu comme une simple translation du champ à analyser, la translation étant fonction du délai τ entre les impulsions infrarouge et étirée : c'est le régime idéal de notre détection qui justifie le terme de translation de spectre¹. Toutefois, ceci devient abusif dès lors que nous avons affaire à des champs électriques assez longs pour que nous ne puissions plus négliger la variation de fréquence instantanée de l'impulsion étirée, c'est-à-dire le terme quadratique dans la phase temporelle $\Phi_c(t)$. Il devient alors nécessaire d'inclure des corrections à la mesure des spectres.

Conversion de fréquence d'un champ infrarouge long

Revenons sur l'effet que produit le dispositif de conversion de fréquence sur les spectres dans le cas où le champ infrarouge devient long. Dans le cas d'impulsions infrarouges longues de plusieurs picosecondes, on ne peut plus négliger le terme quadratique dans le développement de $\Phi_c(t)$. On écrit donc celle-ci sous sa forme exacte :

$$\Phi_c(t) = \Omega_0 t + \frac{t^2}{2\phi_c(2)} \quad (2.10)$$

Nous avons vu que l'approximation des impulsions infrarouges courtes revenait à considérer que la fréquence était constante lors du mélange non-linéaire. A l'inverse, pendant un mélange avec une impulsion infrarouge longue, la fréquence instantanée de l'impulsion étirée varie. Il apparaît alors une modulation dans le spectre de l'impulsion image.

A titre d'exemple, examinons la conversion de fréquence de l'impulsion infrarouge suivante. Cette impulsion, très fréquemment rencontrée en spectroscopie d'absorption, est la somme d'une impulsion limitée par transformée de Fourier, $\mathcal{E}_{ref}(t)$, et d'un champ causal à décroissance exponentielle $\mathcal{E}(t)$, qui est le champ rayonné par une molécule excitée à sa résonance. La figure 2.7 représente une simulation du spectre de l'impulsion convertie lorsque le délai entre l'impulsion

1. Ce régime est exactement le même que pour une expérience de mesure de champ de type SPIDER, où le champ signal est supposé assez bref pour que le mélange avec une impulsion étirée soit équivalent à une translation du champ dans le domaine spectral

étirée et l'impulsion infrarouge totale est nul. Cette simulation a été effectuée dans le référentiel tournant, qui est grossie sur la figure de droite de la figure 2.7. L'impulsion infrarouge de référence possède un nombre d'onde central de 2000 cm^{-1} et une largeur à mi-hauteur de 100 cm^{-1} , la durée de vie associée à la raie lorentzienne vaut $\Gamma = 0.1 \text{ ps}^{-1}$ (soit une largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption de 0.5 cm^{-1} , qui est de l'ordre de la résolution du spectromètre, comme nous le verrons plus tard). Le champ total qui sera converti s'écrit donc :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_{ref}(t) + \beta\Theta(t)e^{-i\omega_0 t - \Gamma t} \quad (2.11)$$

Où β est un coefficient proportionnel à la densité de molécule dans l'air. De manière équivalente, ce champ est le champ infrarouge après une absorption caractérisée par la largeur de raie Γ . Afin de comprendre l'origine de ces mo-

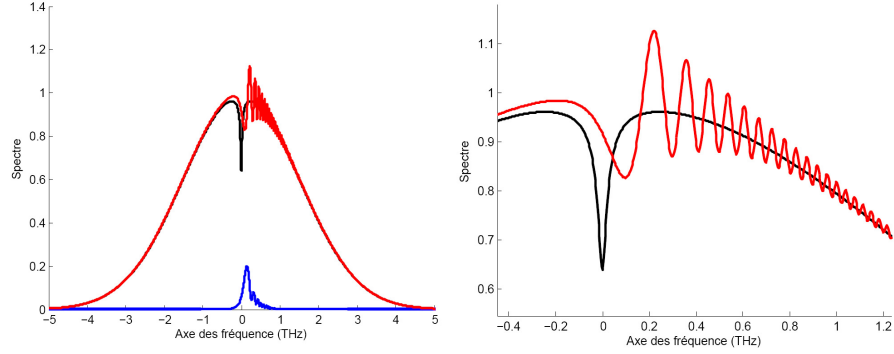


FIGURE 2.7 – A gauche : simulation du spectre converti d'une impulsion infrarouge traversant un milieu comportant une raie d'absorption de largeur égale à $2\Gamma = 1 \text{ cm}^{-1}$. En noir : spectre du champ infrarouge, en rouge : spectre total après conversion, tel qu'il apparaît sur le spectromètre. En bleu : spectre converti de l'impulsion causale et longue. A droite : Version grossie des modulations apparaissant sur le spectre d'absorption converti.

dulations, il faut rappeler que les différentes composantes spectrales de l'impulsion infrarouge ont des délais de groupe différents. Certaines fréquences infrarouges différentes, séparées d'une quantité $\delta\omega$, peuvent alors être temporellement séparées d'une quantité $d\tau_g = -\phi_c^{(2)}\delta\omega$, et les images de ces fréquences sont égales. Par exemple, s'il existe deux fréquences différentes ω_1 et ω_2 telles que :

$$\tau_g(\omega_1) = 0 \quad (2.12)$$

$$\tau_g(\omega_2) = (\omega_2 - \omega_1)\phi_c^{(2)} \quad (2.13)$$

Alors, soit $\omega_f = \Omega_0 + \omega_1$:

$$\mathcal{E}_{cpu}(\omega_f) = \mathcal{E}(\omega_1) + \mathcal{E}(\omega_2) \quad (2.14)$$

La composante spectrale ω_f comprend un terme interférométrique responsable des modulations sur le spectre converti. Dans la figure 2.7, le spectre de l'impulsion causale présente ces modulations caractéristiques d'interférences spectrales entre fréquences converties par une fréquence instantanée différente de l'impulsion étirée.

Critère numérique

Il est commode de disposer d'un critère numérique simple qui permette de savoir à partir de quelle durée d'impulsion infrarouge les effets de modulation de phase apparaissent. Lorsque l'impulsion infrarouge est une impulsion gaussienne limitée par Transformée de Fourier, la modulation de phase croisée a simplement pour effet d'élargir le spectre de l'impulsion image, lorsque l'impulsion infrarouge devient trop longue. Sur la figure 2.8 est représentée le résultat d'une simulation calculant la largeur à mi-hauteur du spectre de l'impulsion convertie en fonction de la largeur à mi-hauteur du spectre de l'impulsion infrarouge. Un élargissement de 5% est constaté pour une durée d'impulsion infrarouge de 4.2 ps, pour notre valeur d'étirement de 4 ps². Ceci mène à un rapport de la durée de l'impulsion infrarouge et de l'impulsion étirée de $\frac{4.2}{110} = 3.6\%$.

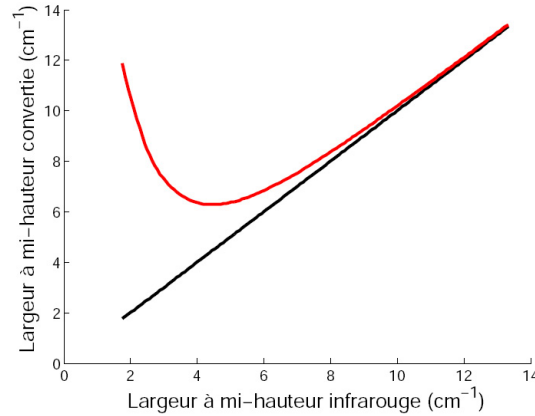


FIGURE 2.8 – Pour une impulsion infrarouge gaussienne, largeur à mi-hauteur du spectre de l'impulsion image dans le visible en fonction de la largeur à mi-hauteur du spectre infrarouge (en rouge). En noir, cas idéal sans modulation de phase. Pour la valeur d'étirement de notre expérience (4 ps²), l'impulsion visible présente un élargissement de 5% pour un spectre infrarouge de largeur 7.9 cm⁻¹, soit une durée d'impulsion infrarouge de 4.2 ps.

2.2.3 Correction de modulation de la phase dans le cas d'impulsions infrarouges longues

L'objet de cette partie est de présenter des méthodes pour traiter numériquement un spectre mesuré dans le domaine visible $I_{cpu}(\omega)$. L'objectif est, selon les cas, de corriger de la modulation de phase la version convertie d'un spectre infrarouge, ou bien, lorsque cela est possible, de récupérer le champ infrarouge complet. Toutes ces procédures sont construites à base de transformée de Fourier, calculées par l'algorithme FFT, et sont implémentées dans le traitement informatique en continu de l'expérience.

Calibration de la translation de fréquence du spectromètre CPU

La calibration en fréquence du spectromètre CPU est, par définition, une loi qui permet de déduire ω_{IR} de sa version visible ω' . Dans le cas des impulsions très courtes, nous avons vu qu'un délai τ entre les impulsions étirées et infrarouges équivaut à une variation $\frac{\tau}{\phi_c(2)}$ de la fréquence de translation. Calibrer le spectromètre en fréquence revient donc à déterminer une origine des temps entre impulsion étirée et impulsion infrarouge. Nous imposons donc que l'origine des temps est située au centre de l'impulsion étirée, au point où sa fréquence instantanée vaut $\Omega_c(0) = \Omega_0$.

Alors, on détermine la fréquence infrarouge d'un champ synchrone avec l'impulsion étirée par la loi ;

$$\omega_{IR} = \omega' - \Omega_0 \quad (2.15)$$

Si le spectre infrarouge est parfaitement connu, sa version translatée, de la valeur Ω_0 , l'est également. Aussi il suffit de régler le délai τ jusqu'à ce que la version translatée, de $\Omega_c(\tau)$, coïncide avec la version translatée avec Ω_0 , et les délais alors sont calibrés.

Ce processus de calibration requiert un spectre infrarouge parfaitement connu : nous verrons plus tard que nous pourrions nous appuyer sur les raies d'absorption de la vapeur d'eau présente naturellement dans l'air, dont les positions sont connues. Par ailleurs, cette calibration en délai est nécessaire dès lors qu'on veut effectuer les traitements de Fourier que nous allons détailler.

Cas simple d'une impulsion visible connue en amplitude et en phase

Dans le cas où on a accès au champ visible $\mathcal{E}_{cpu}(t)$, il suffit de soustraire la phase temporelle $\Phi_c(t)$ dans le domaine temporel [88]. Cette opération requiert donc que la calibration en délai de l'expérience soit effectuée pour connaître l'origine des temps, mais ne nécessite pas que le champ complexe soit à délai nul avec l'impulsion étirée : il suffit de connaître ce délai pour programmer correctement

$\Phi_c(t)$. Ensuite, il suffit d'effectuer l'opération suivante :

$$\mathcal{E}(\omega - \omega_0) = \mathcal{F}^{-1} \left[\mathcal{F}[\mathcal{E}_{cpu}(\omega)](t) \cdot e^{+i\Phi_c(t)} \right](\omega) \quad (2.16)$$

Sur le spectromètre, on ne dispose que d'une mesure du spectre et la mise en oeuvre de ce procédé est exclu. Cependant, dans le cas où la mesure du champ $\mathcal{E}_{cpu}$ est rendue possible, par exemple par interférométrie spectrale avec une impulsion de référence, cette technique sera utilisée.

Cas des impulsions infrarouges causales et peu intenses Intéressons-nous maintenant à une situation que l'on rencontrera fréquemment dans l'expérience. Dans cette situation, le champ infrarouge est la somme de deux champs infrarouges qui ne sont pas séparés temporellement. L'un est un champ infrarouge de référence $\mathcal{E}_{ref}$, très court (impulsion limitée par transformée de Fourier). L'autre est un champ $\mathcal{E}_s$ causal, long et d'intensité au moins d'un ordre plus faible que l'impulsion de $\mathcal{E}_{ref}$. Le signal collecté sur le spectromètre s'écrit :

$$S(\omega) = |\mathcal{E}_{cpu,ref}(\omega)|^2 + |\mathcal{E}_{cpu,s}(\omega)|^2 + f(\omega) + f^*(\omega) \quad (2.17)$$

Où $f(\omega) = \mathcal{E}_{cpu,ref}(\omega)\mathcal{E}_{cpu,s}(\omega)$. Dans le domaine temporel, le signal contient quatre termes :

$$g(t) = \mathcal{E}_{cpu,ref}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,ref}^*(-t) + \mathcal{E}_{cpu,s}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,s}^*(-t) + f(t) + f^*(-t) \quad (2.18)$$

Examinons la figure 2.9, qui représente les différentes contributions, normalisées. Il apparait ainsi que :

- le support de l'auto-corrélation de l'impulsion longue et causale, en vert, est long. Cependant cette contribution sera négligée par hypothèse, puisque son intensité est au moins un ordre de grandeur plus faible que celle de l'impulsion de référence.
- l'auto-corrélation de l'impulsion de référence, en noir, est courte.
- les fonction de corrélations $f(t)$ et $f^*(-t)$ ont des supports presque disjoints : le recouvrement de leur support est le support du champ de référence, et sera par la suite négligé.

En conséquence, l'examen des supports des fonctions mène à distinguer deux domaines :

$$g(t > 0) = \mathcal{E}_{cpu,ref}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,ref}^*(-t) + f(t) \quad (2.19)$$

$$g(t < 0) = \mathcal{E}_{cpu,ref}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,ref}^*(-t) + f^*(-t) \quad (2.20)$$

$$(2.21)$$

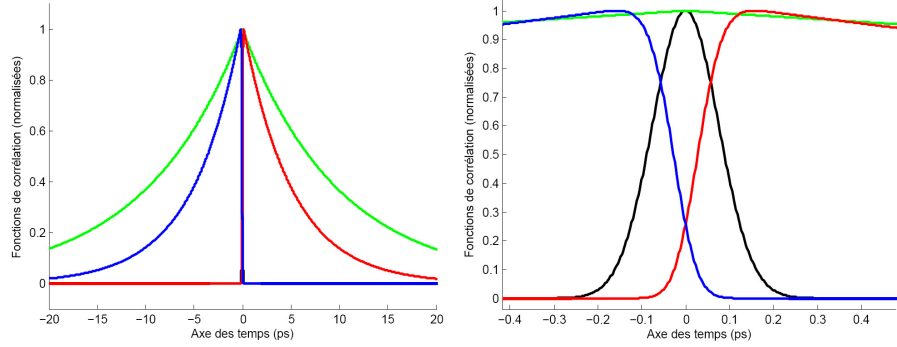


FIGURE 2.9 – Examen des supports des fonctions de corrélation au voisinage de $t = 0$. En rouge : $f(t)$, en bleu : $f^*(-t)$, en noir : auto-corrélation de $\mathcal{E}_{ref}$, en vert : auto-corrélation du champ causal. La figure de droite est la figure de gauche grossie au voisinage de 0.

Or l'impulsion de référence étant très courte en comparaison de l'impulsion $\mathcal{E}_{cpu,s}$, elle se comporte comme un Dirac temporel dans les produits de convolution :

$$f(t) \propto \mathcal{E}_{cpu,s}(t) \quad (2.22)$$

$$f^*(-t) \propto \mathcal{E}_{cpu,s}^*(-t) \quad (2.23)$$

En conclusion, pour $t > 0$,

$$g(t > 0) \cdot e^{+i\frac{t^2}{2\phi_c(2)}} = \mathcal{E}_s(t)e^{-i\Omega_0 t} + e^{+i\frac{t^2}{2\phi_c(2)}} \mathcal{E}_{cpu,ref}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,ref}^*(-t) \quad (2.24)$$

Comme l'impulsion de référence est courte, la modulation de phase quadratique est nulle à une bonne approximation sur le support du champ infrarouge $\mathcal{E}_{ref}(t)$. Cela implique, comme nous l'avons vu, que :

$$\mathcal{E}_{cpu,ref}(t) = \mathcal{E}_{ref}(t)e^{-i\Omega_0 t} \quad (2.25)$$

La nullité de la modulation de phase quadratique est également valable sur le support de l'autocorrélation de l'impulsion de référence convertie $\mathcal{E}_{cpu,ref}(t) \otimes \mathcal{E}_{cpu,ref}^*(-t)$. Aussi nous pouvons écrire avec une bonne approximation que :

$$g(t > 0) \cdot e^{+i\frac{t^2}{2\phi_c(2)}} \approx \mathcal{E}_s(t)e^{-i\Omega_0 t} + \left[\mathcal{E}_{ref}(t)e^{-i\Omega_0 t} \otimes \mathcal{E}_{ref}^*(-t)e^{-i\Omega_0 t} \right] \quad (2.26)$$

En effectuant le traitement opposé pour $g(t < 0)$, sur le demi-axe des temps négatifs, c'est-à-dire en multipliant par $e^{-i\frac{t^2}{2\phi_c(2)}}$, on obtient un résultat similaire. En conclusion, la procédure de correction de la modulation de phase qua-

dratique, dans ce cas, est très simple. Il suffit d'effectuer une transformée de Fourier du spectre mesuré, et de soustraire au signal $g(t)$ la phase $\Phi_{corr}(t)$, définie comme [88] :

$$\Phi_{corr}(t) = -\text{sign}(t) \cdot \Phi_c(t) \quad (2.27)$$

Cette phase $\Phi_{corr}(t)$ retranche simplement la modulation de phase introduite par la conversion de fréquence pour chaque composante analytique du champ infrarouge.

Pour implémenter cette procédure, il faut là encore bien programmer la fonction $\Phi_c(t)$, c'est-à-dire connaître le délai entre l'impulsion étirée et l'impulsion infrarouge. Nous avons implémenté la procédure pour notre calibration de fréquence : la fonction $\Phi_c(t)$ est centrée en $t = 0$ le centre de l'impulsion infrarouge, synchrone avec l'impulsion étirée (cf Figure 2.10). Aussi, dès lors

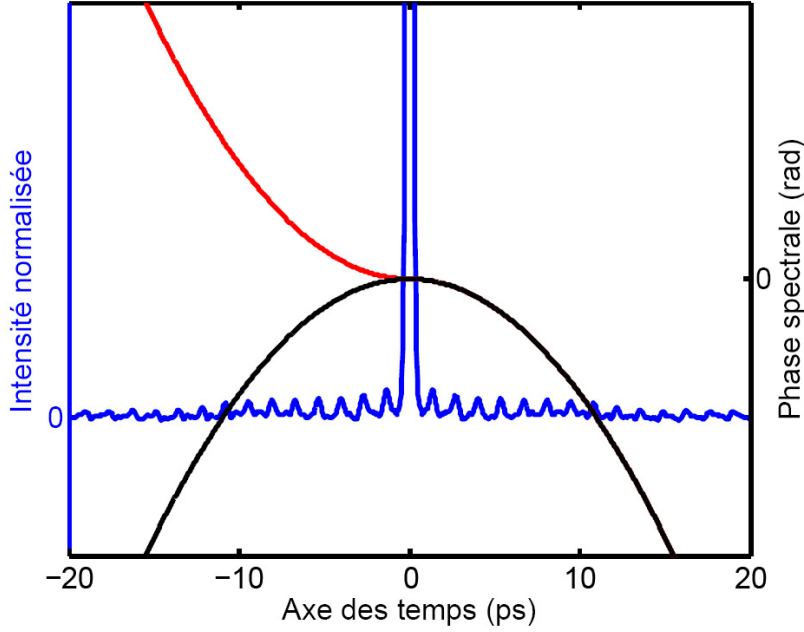


FIGURE 2.10 – Traitement numérique effectué lorsque l'impulsion étirée est synchrone avec les impulsions infrarouges dont une est causale et faible. En bleu : transformée de Fourier du spectre modulé expérimental, qui est une fonction longue devant la durée de l'impulsion de référence (nous reviendrons plus tard sur la forme particulière de cette fonction de corrélation). En rouge : phase de correction $\Phi_{corr}(t)$. En noir : la fonction $\Phi_c(t)$, de même origine temporelle que l'impulsion temporelle infrarouge.

qu'il y aura un délai τ entre l'impulsion étirée et le champ infrarouge causal, le spectre corrigé de ce dernier sera translaté de $\frac{\tau}{\phi_c^{(2)}}$. Cette procédure est très efficace pour corriger la modulation de phase des spectres issus de la spectroscopie

d'absorption dans des milieux peu concentrés, où les hypothèses de causalité et de champ signal faible sont vérifiées. En particulier, une des composantes de l'air est la vapeur d'eau, à concentration non négligeable. Ces molécules d'eau possèdent des raies d'absorption très fines au voisinage de $5\text{ }\mu\text{m}$. Implémentée dans le programme d'acquisition et de traitement des données expérimentales, cette procédure permet d'observer en continu ces raies d'absorption de la vapeur d'eau (Fig. 2.11). Ce procédé expérimental nous permettant d'observer des raies

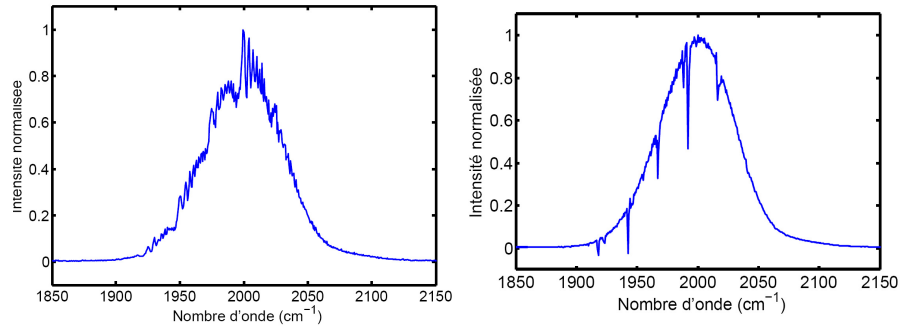


FIGURE 2.11 – A gauche, spectre expérimental, modulé en phase, correspondant au signal de corrélation montré en 2.10. A droite, le même spectre corrigé des modulations de phase.

d'absorption fines, il sera par la suite utilisé comme calibration de la translation de fréquence, où ces raies joueront exactement le rôle des raies d'émission de lampes spectrales habituellement utilisées pour calibrer des spectromètres.

2.2.4 Caractérisation du spectromètre CPU

Sensibilité

Comme le signal $f(t) + f^*(-t)$ provient de l'interférence entre l'impulsion de référence et l'impulsion causale rayonnée par les molécules de vapeur d'eau, l'impulsion de référence se comporte comme un oscillateur local pour une détection homodyne de ce champ faible rayonné : cette procédure restitue donc les raies d'absorption amplifiées avec une très grande sensibilité, comme l'illustrent les figures 2.11 et 2.12.

Résolution spectrale

La résolution spectrale du spectromètre peut être évaluée en mesurant la largeur à mi-hauteur de la réponse à un signal percutif dans l'espace des fréquences. Les raies d'absorption de la vapeur d'eau, de largeur 2Γ très petites devant la résolution du spectromètre, fournissent donc un signal percutif

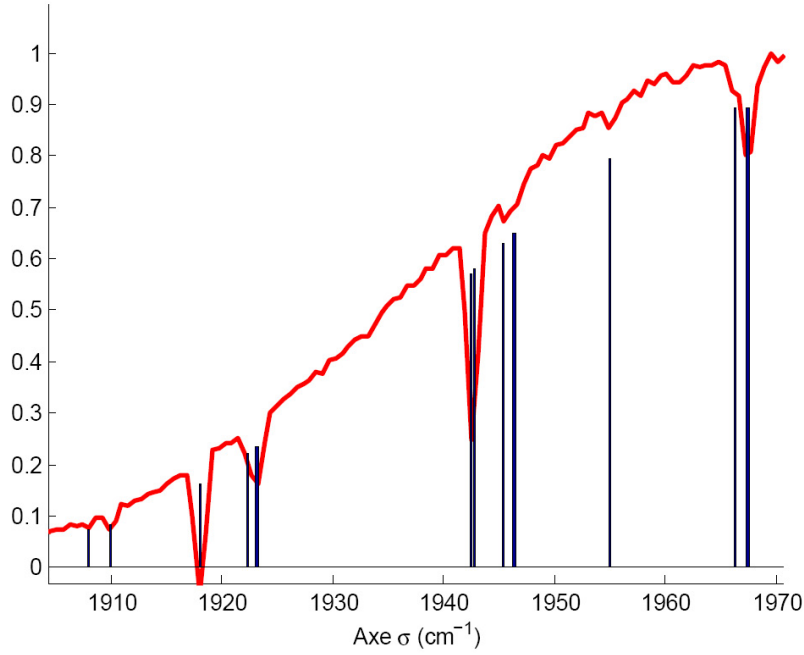


FIGURE 2.12 – Spectre corrigé grossi. En noir : position théorique des raies d’absorption de l’eau [24]

adapté. Afin d’extraire d’un spectre d’absorption la largeur spectrale du spectromètre, nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur du pic d’absorption de raies de l’eau choisies. La figure 2.13 montre en particulier le spectre d’absorption pour la raie située à 1967.4 cm^{-1} . Nous avons ensuite interpolé le spectre d’absorption théorique par « zéros-padding »². Notons que cette raie à 1967.4 cm^{-1} n’est pas vraiment isolée, puisqu’une raie d’absorption à 1966.3 cm^{-1} existe également, qui est trois fois moins intense que la raie qui nous intéresse sur la figure 2.13 [24] : la courbe interpolée montre bien que ces deux raies d’absorption, distantes de 1.1 cm^{-1} , sont résolues par notre spectromètre (l’impression trompeuse que cette deuxième raie ne serait pas résolue provient uniquement du facteur 3 en intensité de ces raies d’absorption : si cette raie avait la même intensité, le critère d’Abbe, de séparation des pics à mi-hauteur, serait vérifié). La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics permet de conclure que la résolution de notre spectromètre CPU vaut 1 cm^{-1} , soit une ouverture temporelle du spectromètre CPU de 33 ps. A titre de comparaison, pour observer en entier un spectre de largeur pied à pied de 200 cm^{-1} comme les nôtres avec les meilleurs spectromètres dispersifs infrarouges disposant de 128 pixels,

2. Le « zéros-padding » est une technique d’interpolation utilisant le spectre du signal. Le signal interpolé est une version du signal artificiellement suréchantillonné, construit en allongeant la fenêtre spectrale avec des zéros.

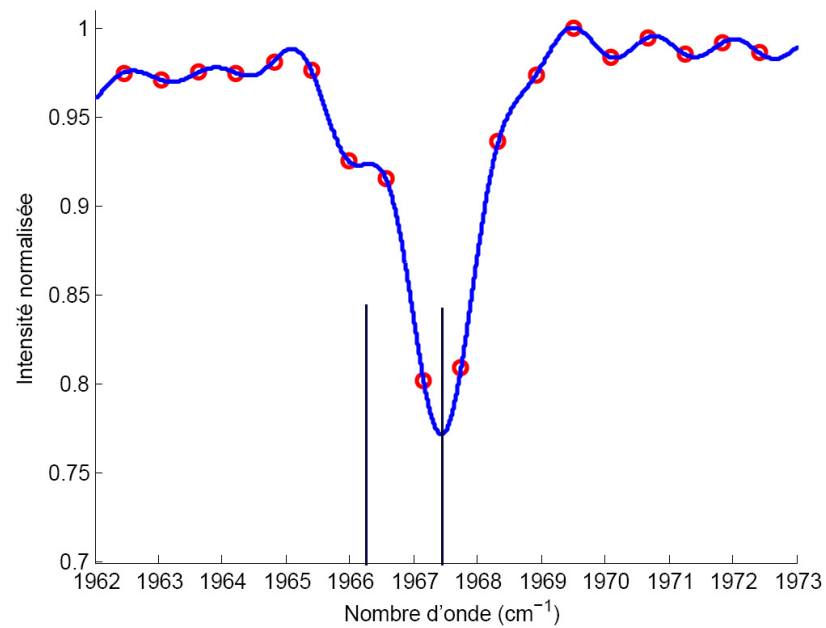


FIGURE 2.13 – Mesure de la résolution du spectromètre à l’aide des raies d’absorption de l’eau. En rouge : spectre expérimental (où la procédure de correction est activée), En bleu : interpolation du spectre par zéros-padding. En noir : positions théoriques des raies d’absorption. La raie d’absorption à 1967.4 cm^{-1} est 3 fois plus intense que la raie à 1966.3 cm^{-1} [24]

la résolution vaut (au mieux) 1.6 cm^{-1} . De plus, soulignons que cette mesure a été effectuée avec un réseau de $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$, dont la dispersion permet d'utiliser environ 600 pixels sur les 1340 dont nous disposons : en conséquence, il serait possible d'augmenter notre résolution d'un facteur 2 en changeant de réseau. Ajoutons enfin une autre utilisation possible du spectromètre CPU : comme la calibration en longueur d'onde de celui-ci est effectuée en réglant le délai entre l'impulsion étirée et l'impulsion infrarouge de telle sorte que les positions des raies d'absorption théoriques et mesurées coïncident, ceci permet également de déterminer le centre d'une impulsion étirée avec une résolution temporelle qui $d\tau = \phi_c^{(2)} \cdot \delta\omega = 750 \text{ fs}$ où $\delta\omega$ est la résolution spectrale.

Retour sur la forme du signal de corrélation des raies de l'eau

Cette impulsion était paramétrée par une fréquence centrale $\nu_0 = 60 \text{ THz}$ et un taux de déphasage Γ , selon l'expression :

$$\mathcal{E}(t) = \Theta(t) \cdot e^{-i\omega_0 t - \Gamma t} \quad (2.28)$$

Or, lors de la mise au point de la procédure de correction par la phase $\Phi_{corr}(t)$, nous avons rencontré une fonction de corrélation de la même quantité, mais dont la courbe était très différente (cf Figure 2.12). En réalité, plusieurs raies d'absorption participent à la fonction de corrélation. D'après la base de donnée GEISA Database, les plus puissantes sont aux nombres d'onde situées aux positions : $[1918.0, 1923.2, 1942.5, 1967.4, 1991.9] \text{ cm}^{-1}$. La distance entre ces raies est de l'ordre de 25 cm^{-1} . Nous avons donc programmé un champ causal, somme de plusieurs raies d'absorption de l'eau (cf (figure 2.14).

$$\mathcal{E}(t) = \Theta(t) \cdot \sum_p e^{-i2\pi(\nu_0 + p\Delta\nu)t - \Gamma t} \quad (2.29)$$

Le résultat de ces simulations est représenté sur la figure 2.14, où les paramètres sont $\Gamma = 0.1 \text{ ps}^{-1}$ et $\Delta\nu = 0.74 \text{ THz}$, ce qui correspond à $\Delta\sigma = 24.7 \text{ cm}^{-1}$. Le signal quasi-périodique de corrélation observé provient donc bien de l'équidistance entre les raies d'absorption, phénomène qui résulte de la quantification du mouvement rotationnel des molécules [9].

En définitive, la modulation de phase inhérente à la technique CPU peut être soustraite de manière exacte lorsque le champ mesuré est connu en amplitude et en phase. Une procédure similaire élimine l'effet de cette modulation de phase de manière très efficace dans le cas d'impulsions causales et faibles détectées à l'aide d'une impulsion homodyne limitée par transformée de Fourier car, alors, les supports des fonctions de corrélation temporelle sont disjoints, ce qui permet d'avoir accès à des termes linéaires en champ complexe. Lorsque l'une de ces

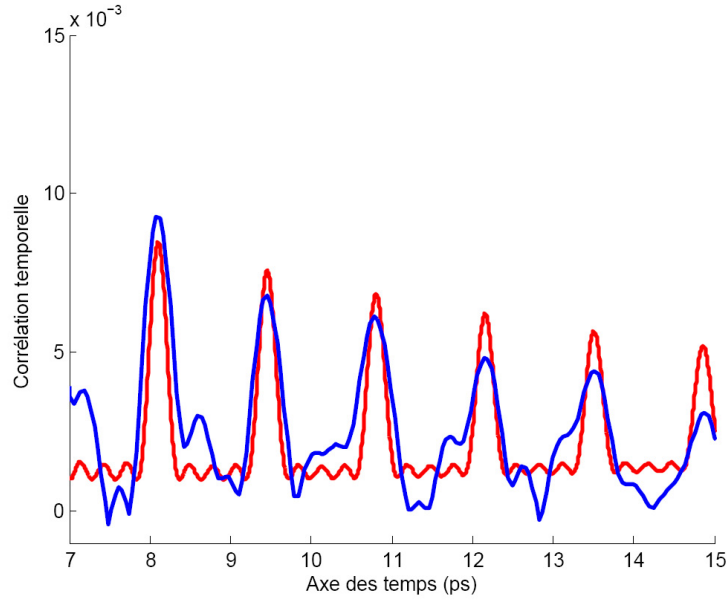


FIGURE 2.14 – En bleu : fonction de corrélation expérimentale, en rouge : fonction de corrélation calculée entre une impulsion de référence gaussienne et la somme de trois impulsion causales ($p=3$), de fréquences séparées d'un écart $\Delta\sigma = 24.7 \text{ cm}^{-1}$.

deux corrections de la modulation de phase est appliquée, le spectromètre CPU que nous avons utilisé (réseau visible de $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$) lors de ce travail offre une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .

2.3 La détection du spectre converti

Après que le moyen infrarouge a été converti dans le domaine visible, autour de la longueur d'onde de 690 nm , la détection du spectre est réalisée au moyen d'une caméra CCD, à laquelle est associé un contrôleur électronique chargé de numériser les spectres et de gérer le flux de données. Outre sa capacité de multiplexage en longueur d'onde, l'un des intérêts du spectromètre par conversion dans le visible est de bénéficier de l'électronique rapide des caméras CCD. Dès lors, il est possible de collecter un par un les spectres à la fréquence de cadencement du laser (à 1 kHz) pour en observer l'évolution en temps réel. Nous allons ici décrire le procédé d'acquisition en temps réel des spectres.

2.3.1 Cahier des charges

On caractérise l'acquisition d'un spectre par un temps d'exposition t_{exp} durant lequel le détecteur moyenne le signal de manière analogique, et un temps de

lecture de ce signal t_R , durant lequel il est numérisé. Pour ne pas mélanger les spectres issus de tirs laser différents, une condition nécessaire est tout d'abord que $t_R + t_{exp} < 1$ ms, comme le représente la figure 2.15. Une autre condition impose que le processus de mesure soit déclenché au bon moment, c'est-à-dire que cette mesure soit déclenchée à l'aide du signal de déclenchement analogique du laser (l'impulsion optique arrive 20ns après le signal de déclenchement, pour 6m de table optique). Pour éliminer une partie du bruit, on utilise généralement un

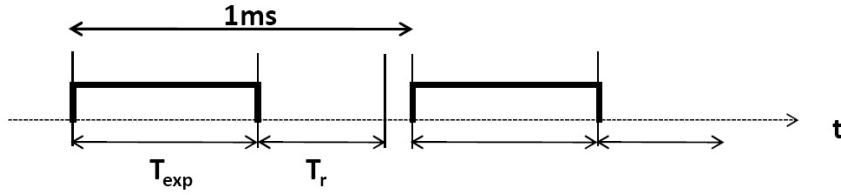


FIGURE 2.15 – Processus d'acquisition : durant un temps d'exposition T_{exp} supérieur à la durée de l'impulsion lumineuse, le détecteur intègre le signal. Puis la lecture du spectre a lieu pendant une durée t_R . La condition est que $t_R + t_{exp} < 1$ ms.

hâcheur mécanique pour fermer l'entrée du spectromètre. Celui-ci n'est alors ouvert que pendant l'intervalle de temps programmé pour la mesure. Cependant, le mouvement d'une pièce mécanique, aussi rapide soit-il, nécessite quelques millisecondes, et l'utilisation d'une pièce mécanique est donc inadaptée. Nous opérons donc sans hâcheur mécanique. Par ailleurs, le temps d'exposition minimal possible vaut $5 \mu s$, ce qui est bien supérieur à la durée de l'impulsion optique. Il reste donc à s'assurer que $t_R < 1$ ms.

2.3.2 Numérisation rapide des spectres et contraintes

La solution d'acquisition commercialisée par Princeton Instruments contient un détecteur CCD auquel est associé un contrôleur électronique chargé de gérer les flux de données. Le détecteur, le modèle Spec-10 100F, est une matrice de CCD de 100×1340 pixels (de $20 \mu m$ de côté), de composé optimisé pour une photodétection dans le proche infrarouge, et contrôlé par le boîtier électronique ST-133. Définissons N_x le nombre de pixel dans une ligne de la matrice CCD, et N_y le nombre de ligne de la matrice. De manière générale, la numérisation d'un tableau de pixel CCD fait appel à deux tâches indépendantes que commandent deux horloges, T_1 et T_2 . Les rôles sont :

1. tâche 1 : à chaque impulsion de l'horloge T_1 , les porteurs de charge de chaque ligne i sont déversés dans la ligne supérieure $i - 1$. Les charges de la ligne 1 arrivent, elles, dans une ligne appelée registre à décalage ($\ll$ shift

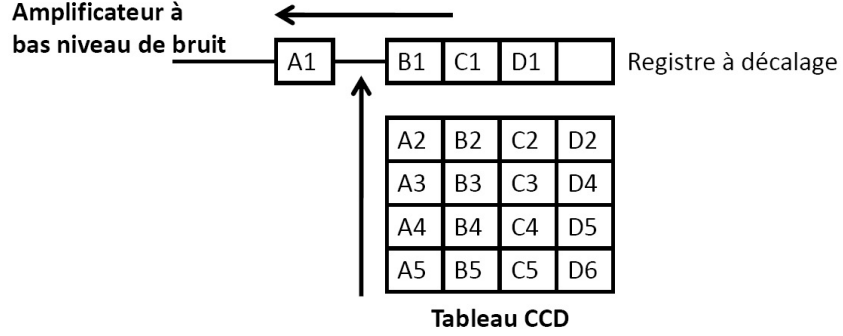


FIGURE 2.16 – Tableau de détecteurs CCD. Chaque ligne i du tableau contient $N_x = 1340$ pixels (adapté de la documentation du ST-133 Princeton)

register »). La translation d'une ligne i vers la ligne $i - 1$ nécessite la durée de $t_1 = 8 \mu s$ pour notre modèle de contrôleur.

2. tâche 2 : à chaque impulsion de l'horloge T_2 , les charges du registre à décalage sont décalées d'un pixel vers le pixel 0, dernier pixel avant le circuit électronique. La charge du pixel 0 (la charge A1 sur la figure 2.16) quitte le registre à décalage et est numérisée par le contrôleur. Ce processus requiert une durée $t = t_{CAN}$, où t_{CAN} est le temps de numérisation d'un pixel. Notre contrôleur est capable de numériser des entiers 16 bits non signés à une fréquence de 2MHz, soit $0.5 \mu s$.

Dans le cadre du fonctionnement conventionnel de la caméra (spectromètre imageur), l'intégralité du tableau CCD est numérisée et on obtient une image $N_x N_y = 1340 \times 100$ pixels. La procédure est alors d'effectuer une tâche 1 (donc de remplir le registre à décalage avec la première ligne, durée T_1), de numériser chacun de ses pixels avec la tâche 2 (de durée $1340 \times T_2$), et de répéter le procédé jusqu'à avoir tout lu. Le temps total de numérisation s'écrit alors :

$$t_R = t_{R1} + t_{R2} \quad (2.30)$$

$$t_{R1} = N_y \cdot t_1 \quad (2.31)$$

$$t_{R2} = N_x \cdot N_y \cdot t_{CAN} \quad (2.32)$$

Le calcul donne 67.8 ms, ce qui est bien sûr inacceptable.

Comme nous n'avons pas besoin d'une image mais seulement d'un spectre, la solution pour accélérer le processus est de sommer $N_{y'}$ lignes du tableau CCD avant la numérisation. Et alors une séquence de mesure de spectre s'écrit :

- on effectue $N_{y'}$ tâches 1, si bien qu'on empile dans le registre à décalage la somme pour chaque colonne des charges contenues dans les $N_{y'}$ premières

lignes du tableau CCD

- on numérise le registre à décalage, soit 1340 tâches 2

Il est possible de choisir le nombre $N_{y'}$ de lignes qu'on veut sommer. Le temps de lecture t_R devient alors :

$$t_R = t_{R1} + t_{R2} \quad (2.33)$$

$$t_{R1} = N_{y'} \cdot t_1 \quad (2.34)$$

$$t_{R2} = N_x \cdot t_{CAN} \quad (2.35)$$

Nous gardons seulement $N_{y'} = 20$ lignes, ce qui nous fournit un temps de lecture de $t_R = 830\mu s$, ce qui satisfait le cahier des charges. Par ailleurs, 20 lignes couvrent une dimension transverse de $400 \mu m$, ce qui est suffisant pour collecter tout le faisceau focalisé sur la fente d'entrée puis imagé sur la matrice CCD. Si la contrainte en vitesse du processus de mesure est alors respectée, cette méthode implique que le tableau CCD n'est jamais vidé dans sa totalité. En effet, une mesure revient à vider les 20 premières lignes du tableau. A la fin de ce processus, les quelques 80 autres lignes ont été translatées vers le registre à décalage, la ligne 80 étant alors dans la première ligne du tableau CCD. Ceci peut provoquer quelques désagréments que nous allons évoquer.

2.3.3 Alignement du spectromètre

A l'instant t où est lancée une mesure, seules 20 lignes du tableau CCD sont lues durant le processus de numérisation du spectre. A l'issue de cette procédure, les lignes $[20, 40](t)$ ont pris la place des lignes $[1, 20](t)$ sur le tableau CCD. Ensuite arrive l'impulsion suivante, dont les charges électroniques s'additionnent avec les charges déjà existantes dans le tableau CCD. Et lorsque débute la numérisation à $t + 1$, les lignes $[1, 20]$ du détecteur contiennent :

$$[1, 20](t + 1) = [1, 20](t + 1) + [20, 40](t) \quad (2.36)$$

Ce procédé de numérisation introduit donc toujours un mélange entre les données de l'instant t et les données de l'instant $t + 1$. Ceci n'est pénalisant que si les données utiles sont mélangées, c'est-à-dire si une partie de l'impulsion de l'instant t est collectée par les pixels $[20, 40]$, et une partie de l'impulsion $t + 1$ par les pixels $[1, 20]$ (cf Figure 2.17). Le programme exploitant les données expérimentales permet, entre autre, de voir en continu une sélection arbitraire de spectres. Pour régler ce problème de mélange de données, il suffit :

- de placer un hâcheur mécanique cadencé à 500 Hz dans le montage optique.
- de visualiser séparément les signaux numérisés d'indice pair et d'indice

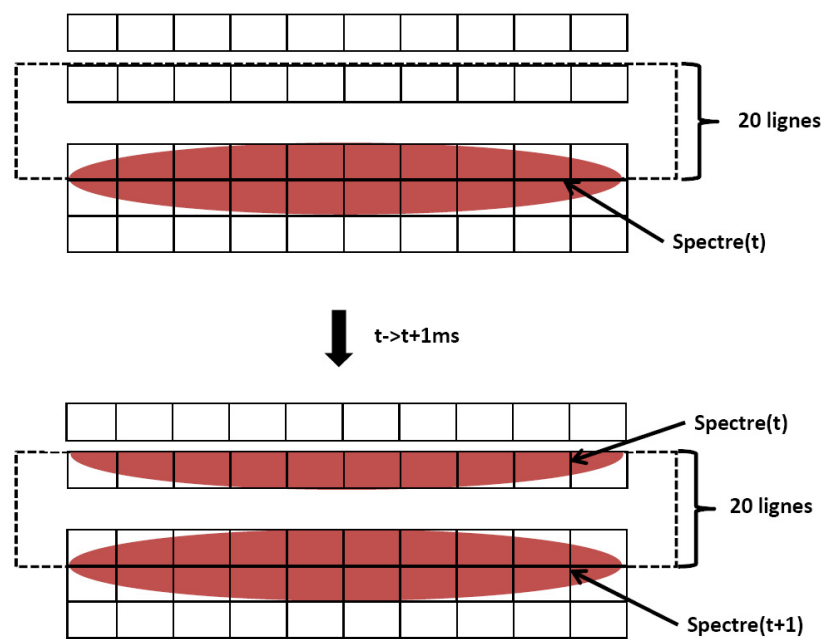


FIGURE 2.17 – Représentation schématique d’un cas problématique : l’alignement du spectromètre dans la dimension transverse implique qu’une impulsion à l’instant t participe au signal numérisé à l’instant t et à l’instant $t + 1$. La solution pour y remédier est simplement d’effectuer correctement l’alignement transverse du faisceau dans le spectromètre.

impair.

Si les deux signaux sont non nuls, cela signifie qu'il y a un mélange des données. En réglant la hauteur du faisceau infrarouge à l'entrée du spectromètre, un des deux spectres s'annule, ce qui signifie que le mélange des données est annulé.

En définitive, la solution électronique retenue est capable de numériser les spectres un par un.

2.4 Le dispositif expérimental d'acquisition

La synchronisation des acquisitions : position du problème

De manière générale, nos expériences ont pour but d'étudier l'évolution des spectres infrarouges en fonction d'autres paramètres, tels que des délais entre impulsions, la forme d'ondes acoustiques envoyées au dazzer, etc. Notre environnement d'acquisition doit donc être capable de :

- réaliser de manière synchrone et en continu l'acquisition de divers signaux expérimentaux.
- effectuer des traitements numériques en continu de ces signaux. Ces traitements peuvent être divers (spectre différentiel, traitement de signaux expérimentaux, système en boucle fermée de façonnage d'impulsions, algorithme génétique optimisant la forme du façonnage d'une impulsion ...).

Une partie des acquisitions, comprenant uniquement les éléments nécessaires à notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle, est représentée sur la figure 2.18. Pour cette expérience, un laser HeNe co-propageant avec le faisceau infrarouge est collecté par la photodiode 1 en sortie d'un interféromètre. Ce signal est numérisé à la fréquence de 32kHz (car la longueur d'onde du laser HeNe est plus petite que la longueur d'onde infrarouge). Par ailleurs, un détecteur « MCT » mesure la sortie infrarouge du interféromètre à la fréquence de 1kHz. Par ailleurs, un décodeur de quadrature mesure la position du moteur, ce qui permet une mesure du délai τ de l'interféromètre approximative : ceci sera expliqué dans le prochain paragraphe. Enfin, le contrôleur ST-133 collecte les données de la matrice CCD. Toutes ces données sont acquises en continu et de manière synchrone.

La difficulté principale concerne la synchronisation de la numérisation des signaux issues de plusieurs instruments. Il faut :

- synchroniser la première de toutes les numérisations.
- contrôler le cadencement et la phase de ces diverses numérisations. Certains signaux doivent être numérisés exactement aux mêmes instants que les impulsions laser, c'est-à-dire avec le même cadencement et la même phase. D'autres doivent être numérisés à des fréquences qui sont exac-

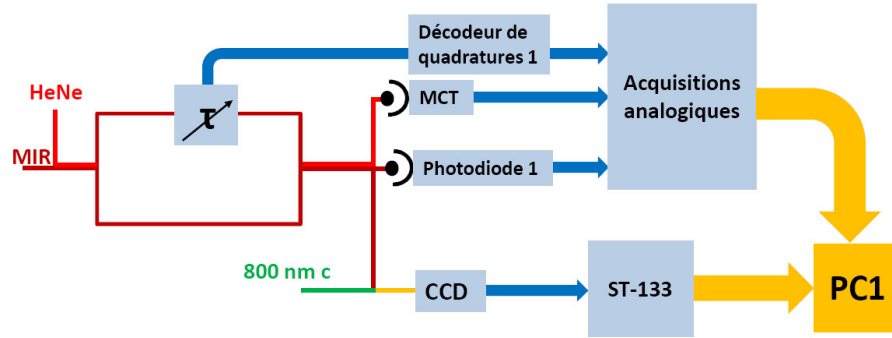


FIGURE 2.18 – Plan des acquisitions. La photodiode 1 collecte le signal HeNe en sortie de l'interféromètre infrarouge. Le détecteur MCT collecte le signal infrarouge en sortie du même interféromètre. Le décodeur de quadratures 1 mesure la position du moteur qui règle le délai τ de l'interféromètre infrarouge.

tement des fréquences multiples de celle du laser. Enfin, certains autres signaux doivent être numérisés à la cadence du laser, mais avec une phase précise, pour prendre en compte le temps de réponse de l'instrument analogique associé.

En conséquence, un boîtier électronique (cf Figure 2.19), construit au LOB par Xavier Solinas, crée toutes les impulsions d'horloge nécessaires à partir du train d'impulsion de l'oscillateur à 80MHz, dont il effectue la détection de fréquence grâce à une photodiode rapide. Ce boîtier est capable de créer une série de signaux d'horloge à 1 kHz, 100 Hz, 10 Hz et 32 kHz en divisant la fréquence de 80MHz. La phase de chacune de ces horloges est également programmable. L'une des sorties à 1 kHz est alors utilisée pour commander les cellules de Pockels de la cavité régénérative, ce qui constitue l'impulsion d'horloge du laser. D'autres impulsions d'horloge à 1 kHz et à 32 kHz servent de cadencement pour la numérisation de signaux analogiques nécessaires pour nos expériences. Ce boîtier fournit une solution technologique pour programmer une liste de signaux de cadencement de fréquence et de phase adapté. Il ne reste que la problématique de déterminer une origine des temps commune à tous les signaux, c'est à dire qu'il faut déclencher la première numérisation de tous ces signaux au même instant. La difficulté provient essentiellement du fait que l'utilisateur, lorsqu'il démarre l'expérience, envoie des ordres à différents périphériques (contrôleur ST-133, cartes d'acquisitions etc), ordres dont il ne maîtrise pas quand ils prennent effet. Pour formaliser ceci, définissons tout d'abord $T_{0,CCD}$ l'instant de démarrage de l'acquisition des spectres, c'est-à-dire l'instant correspondant au premier spectre effectivement numérisé. Puis $T_{0,s}$ l'instant correspondant à la première mesure numérisée d'un signal s . Enfin notons T_{ON} l'instant où l'utilisateur presse le

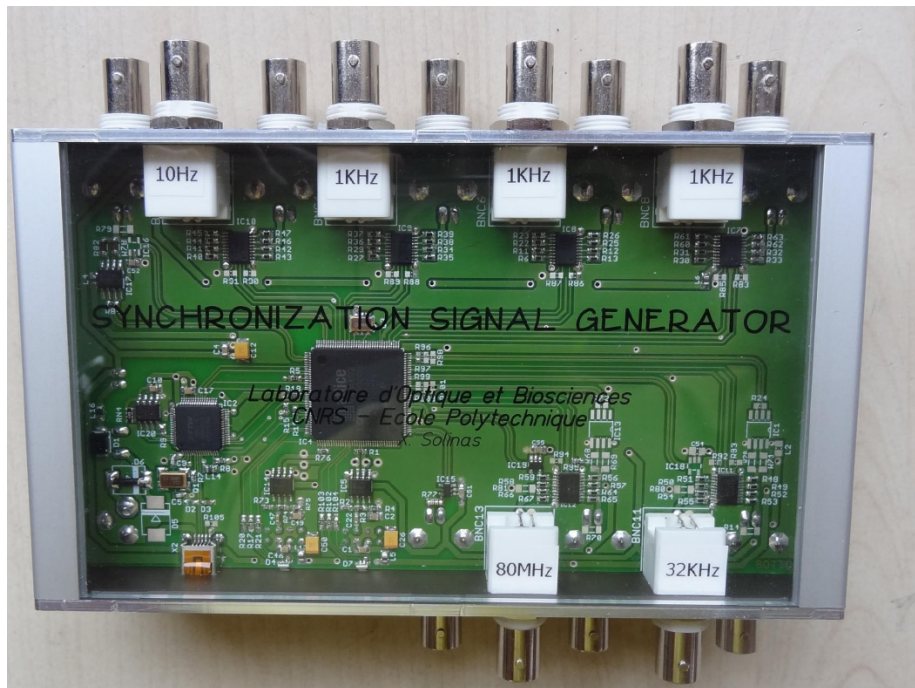


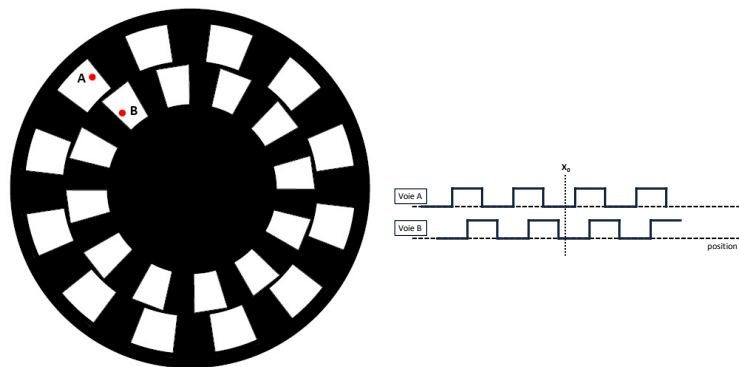
FIGURE 2.19 – Boîtier construit au LOB par X. Solinas

bouton ON de l'expérience (nous verrons ensuite de quel bouton il s'agit).

Retour sur le décodeur de quadrature Certains modèles de moteur à courant continu possèdent un dispositif intégré permettant de mesurer leur position, appelé encodeur de position en quadratures. C'est le cas du moteur PI, de modèle M112.2DG, qui contrôle le délai τ de l'expérience. Il existe plusieurs techniques d'encodage de position en quadratures, et nous nous contenterons de ne présenter que l'encodeur de quadratures en rotation, c'est-à-dire le principe employé dans le modèle M112.2DG.³ De manière générale, par définition, un dispositif d'encodage de position en quadratures délivre deux signaux distincts, liés à la position que l'utilisateur souhaite mesurer. Ces deux signaux sont dits « en quadrature » car les deux signaux sont périodiques et déphasés d'un quart de période en fonction de la position. Le traitement de ces deux signaux, ou décodage de signaux en quadratures, permet de lever l'ambiguïté quant au sens du déplacement qui subsisterait si un seul signal était utilisé pour mesurer la position. Un encodeur rotatif de position en quadratures est un dispositif très simple, comme représenté sur la figure 2.20, et comprend :

- un disque solidaire de la vis de translation de la platine. Ce disque est

3. Par exemple, un autre modèle de moteur PI présent dans l'expérience, le M122.2DD, possède un encodeur en quadratures dit linéaire.



(a) Origine des deux voies A et B en quadrature délivrant le signal de position de la platine de translation : un disque, solidaire de la vis de translation de la platine, est percé par deux distributions angulaires identiques périodiques de trous, déphasées d'un quart de période. Deux faisceaux lumineux A et B, fixes et continus, traversent ou non le disque selon la position de la platine, et sont détectés séparément, fournissant deux signaux dits « en quadrature ».

(b) Exemple de lecture des signaux en quadrature. Partant d'une position X_0 : si, au cours du temps, on compte un front montant sur la voie A tandis que la valeur B reste nulle, alors on compte un déplacement $+p$ de la platine. Inversement, si la valeur B passe à 1 avant la voie A, alors on compte un déplacement de $-p$.

FIGURE 2.20 – Schéma de fonctionnement d'un encodeur de position rotatif. A gauche : montage technique. A droite, exemple de séquences de signaux en quadratures.

- percé de deux distributions angulaires et périodiques de trous, identiques et déphasées d'un quart de leur période commune
- deux faisceaux lumineux A et B continus, de direction de propagation parallèle à la vis de translation, traversent ou non le disque, selon qu'ils voient un trou ou non dans ce dernier en fonction de l'angle de rotation du disque, et donc de la position de la vis de translation
- deux capteurs mesurent en continu les signaux de transmission des faisceaux lumineux A et B et fournissent deux signaux analogiques binaires. Chacun de ces signaux vaut 1 si la platine est dans une position telle qu'aucun trou ne gêne le passage du laser, 0 sinon.

Lorsque la platine de translation se déplace, deux signaux binaires sont mesurés au cours du temps. Le décodage de ces signaux en quadrature consiste à compter les fronts montants et descendants de la voie A, et à interpréter chacun de ces incréments comme un déplacement positif ou négatif de la platine, avec l'aide de la table de vérité représentée dans le tableau 2.4.

voie A / voie B	0	1
+1	+p	-p
-1	-p	+p

Ainsi, si on compte un front montant sur la voie A, et que la valeur B est nulle, alors le mouvement est un déplacement de la platine de la valeur +p, ou p est la période angulaire du réseau de trous ramené en translation de la platine. Dans le cas de notre moteur M112.2DG, l'encodeur rotatif possède 2048 fronts par révolution, ce qui mène à une résolution de 8.5 nm.

Bien sûr, cette mesure de la position du moteur est effectuée en continu par le contrôleur du moteur (modèle C-843 de PI). Toutefois, afin de disposer de la mesure en continu de la position du moteur à la fréquence de 1 kHz, il n'est pas possible de se contenter de la valeur fournie de manière asynchrone par les drivers du moteur. Pour y remédier, nous avons donc simplement branché en dérivation du câble RS-232 liant la platine de translation au contrôleur un petit boîtier permettant de sélectionner les fils propageant en continu les signaux des voies A et B, parmi les fils électriques du câble RS-232. Puis, ces deux signaux sont branchés à une carte d'acquisition NI (PCI 6601), qu'on peut configurer pour décoder ces signaux en quadrature et en lire le résultat de manière synchrone avec les tirs du laser. En définitive, cette petite astuce nous a permis de mesurer la position du moteur commandant le délai τ en continu et d'en lire le résultat à chaque tir du laser. Une technique légèrement différente (car le modèle du moteur était différent) mais similaire permet de mesurer de même en continu et à la fréquence du laser la position du moteur commandant le délai de l'interféromètre de l'impulsion étirée (utile pour les expériences TEASPIDER

que nous décrirons dans le chapitre 3).

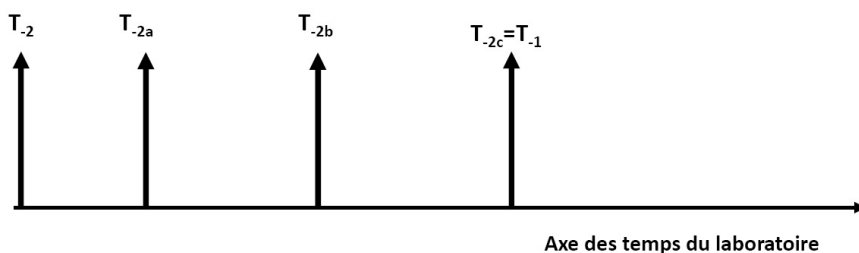
Il est toutefois primordial de réaliser que la position de la platine de translation d'un moteur ne fournit que très imprécisément la valeur du délai optique introduit par l'interféromètre, d'une part parce que la position de la platine de translation peut être différente (à cause des vibrations) de la position du miroir monté sur cette même platine, et d'autre part parce que le délai entre les deux impulsions est aussi fonction de l'indice de l'air, qui peut être différent d'un bras à l'autre, en particulier à cause de courants d'air qui peuvent exister au niveau de l'interféromètre.

2.4.1 Le déclenchement synchrone des acquisitions analogiques

Dans notre expérience, un certain nombre de signaux analogiques sont mesurés. Deux cartes d'acquisition National Instruments (NI) sont mises à contributions (PCI-6133 et PCI-6601) et sont programmées et commandées à partir des logiciels pilotes appropriés (DAQmx). Trois tâches d'acquisition sont exécutées simultanément :

- une tâche mesure les tensions analogiques aux bornes de deux photodiodes rapides et du détecteur MCT, à la cadence de 32kHz
- une tâche mesure (par décodage de quadratures) la position de deux moteurs Physik Instruments (modèle M122.2DG), à la cadence de 1kHz
- une dernière tâche récupère le signal de la position d'un moteur ORIEL, à la cadence de 1kHz

Comme le résume le schéma suivant (Figure 2.21), il est impossible de prévoir l'instant de démarrage exact de chacune des tâches DAQ lorsqu'on lance le programme d'acquisition. Dès leur démarrage, ces tâches sont en principe prêtes à numériser les données. Il faut donc déclencher à partir d'un même signal ces démarrages, ce qui a lieu par un signal de déclenchement électronique externe, commun à toutes ces tâches. Tant que ce déclenchement est nul, les tâches démarrent les unes après les autres, et se mettent en attente du signal de déclenchement électronique. A partir du démarrage de la dernière tâche (T_{-2c}), on allume ce déclenchement et les numérisations des données débutent exactement en même temps. L'une des possibilités du boîtier représenté figure 2.19 est de déclencher depuis un ordinateur certaines de ses sorties, de manière synchrone. On choisit donc de déclencher avec ce boîtier des impulsions d'horloges à 1kHz et à 32kHz : ainsi, nous disposons d'horloges déclenchables de manière synchrone par l'utilisateur et cadencées aux bonnes fréquences. Ces signaux servent donc à la fois d'horloge et de déclenchement pour les acquisitions : commander depuis un ordinateur le déclenchement de ces signaux définit en définitive



- T_{-2} : Lancement du programme : initialisations diverses, et envoi de l'ordre de départ des tâches DAQ.
- T_{-2a} : Une première tâche DAQ a démarré, en attente d'un signal de déclenchement électronique.
- T_{-2b} : Une deuxième tâche DAQ a démarré, en attente d'un signal de déclenchement électronique.
- T_{-2c} : Une troisième tâche DAQ a démarré, en attente d'un signal de déclenchement électronique.
- T_{-1} : Toutes les tâches DAQ ont démarré, et sont en attente de la première impulsion de la même horloge.

FIGURE 2.21 – Chronologie réelle des acquisitions sur cartes NI. A T_{-2} , au démarrage du programme, le logiciel ordonne à chaque tâche de démarrer. Les démarrages réels de ces tâches sont asynchrones (T_{-2a} , T_{-2b} , T_{-2c})

l'instant T_{ON} .

Ensuite, les échantillons sont collectés en continu, par paquets de 100 échantillons. Une impulsion d'horloge à 1 kHz (issue du boîtier) est configurée comme horloge externe au programme d'acquisition et, toutes les 100 impulsions, on charge sur l'ordinateur les 100 plus vieux échantillons en mémoire sur chaque carte d'acquisition. Nous avons donc résolu une partie du problème : l'acquisition synchrone de tous les signaux analogiques. La seule numérisation qui reste à synchroniser est l'acquisition des spectres.

2.4.2 Le problème du déclenchement du contrôleur ST-133

Dans la partie précédente a été détaillée la solution pour numériser en continu, au niveau du contrôleur ST-133, des spectres de 1340 pixels codés comme des entiers non signés de 16 bits. Cette numérisation est effectuée à la cadence d'1 kHz, imposée par la fréquence du laser. Comme le transfert de données entre le périphérique (le contrôleur ST-133) et l'ordinateur est impossible à de telles cadences, ces spectres sont sauvés, sur la carte électronique du ST-133, dans une mémoire tampon. Périodiquement (à la fréquence de 10Hz), l'ordinateur charge (et efface) le paquet des 100 spectres les plus anciens. Cette tâche est effectuée en continu à l'aide d'un pilote spécifique (société SITK, RCube). Comme il faut impérativement interroger le contrôleur ST-133 à la cadence de 10 Hz, cette tâche informatique est elle aussi cadencée par le signal de déclenchement à 1 kHz du laser (dont on compte 100 occurrences entre deux ordres), câblé en entrée de la carte PCI-6133. En conclusion, nous disposons

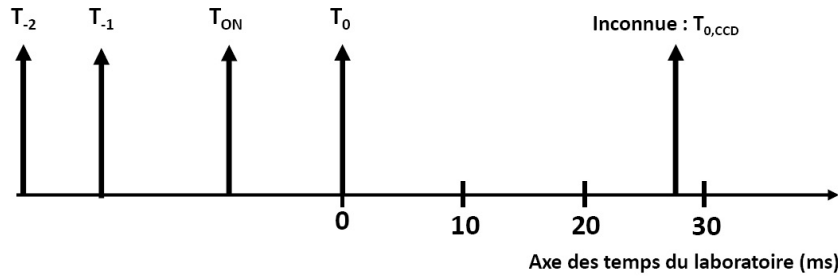
d'une solution informatique qui numérise en continu le spectre infrarouge pour chaque tir laser.

La solution simple pour contrôler le démarrage de la sauvegarde des spectres sur le contrôleur serait alors d'utiliser la même solution que pour les acquisitions analogiques : lancer l'ordre logiciel de démarrage au contrôleur, et mettre la caméra en attente d'un signal de déclenchement. Ensuite, le contrôleur aurait démarré, mais serait en attente du signal de déclenchement externe pour effectivement numériser les spectres de manière synchronisée. Un problème interne au pilote du contrôleur empêche malheureusement d'utiliser le contrôleur avec ce mode de déclenchement. Il n'y a donc aucun moyen de contrôler l'instant de la première numérisation des spectres.

L'expérience est alors organisée comme sur le schéma représenté figure 2.22 : après l'instant T_{-1} où toutes les tâches DAQ ont démarré et sont en attente, on donne l'ordre, à l'instant T_{ON} et au boîtier, de démarrer le signal de déclenchement. A la date T_0 est réalisé ce déclenchement, et alors se produisent simultanément :

- la première numérisation de données par chaque tâche DAQ
- l'envoi de l'ordre au contrôleur de sauver en continu les spectres

T_0 est donc le début officiel de l'expérience. L'incertitude concerne l'instant de démarrage $T_{0,CCD}$ de la sauvegarde des spectres par le contrôleur ST-133, non maîtrisable. Mais si nous notons T_0 l'instant où on donne l'ordre à la CCD de



- T_{-2} : Lancement du programme : initialisations diverses, et envoi de l'ordre de départ des tâches d'acquisition.
- T_{-1} : Les tâches d'acquisition ont démarré, et sont en attente du signal de déclenchement.
- T_{ON} : Envoi de l'ordre au boîtier électronique LOB de démarrer le signal de déclenchement.
- T_0 : Départ réel du déclenchement analogique : Envoi de l'ordre au ST-133, et premier échantillon des tâches DAQ.
- $T_{0,CCD}$: Départ réel du ST-133, premier spectre (environ 30ms de retard).

FIGURE 2.22 – Chronologie réelle des acquisitions.

commencer, alors nous avons mesuré que $25 < T_{0,CCD} - T_{0,0} < 35$ ms. Nous allons utiliser cette information pour garantir la post-synchronisation des acquisitions en continu.

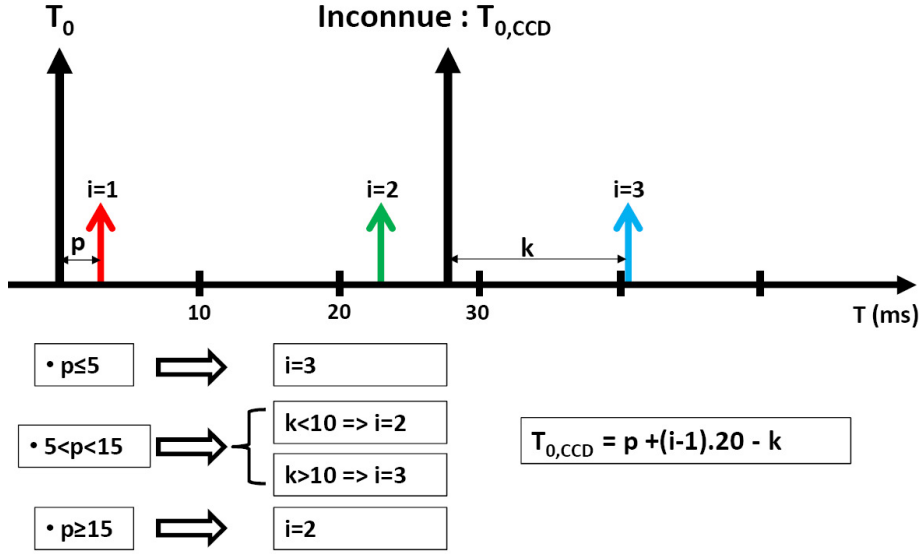


FIGURE 2.23 – Procédure pour mesurer la durée de démarrage du contrôleur ST-133 à partir du laser déclenché à 50Hz. Dans les données collectées, p est l'indice du premier pic MCT, k l'indice du premier spectre.

2.4.3 Synchronisation les spectres et les autres signaux

Sachant que le retard de démarrage de la caméra est de 30ms environ, nous avons mis au point un protocole simple permettant de mesurer $T_{0,CCD}$ puis de synchroniser toutes les acquisitions. L'idée est que lorsque la fréquence du laser vaut 10 Hz, un seul spectre apparaît, à un indice j , dans les paquets de 100 spectres collectés par le contrôleur. De même, un seul pic apparaît dans les paquets de 100 points collectés par le détecteur MCT, à l'indice p . Il suffit alors de mesurer la différence d'indice $p - j$ pour mesurer $T_{0,CCD}$. Cette fréquence de 10 Hz peut être réglée simplement sur le boîtier (SDGII, SpectraPhysics), qui commande les tensions des cellules de Pockels de la cavité régénérative.

Cependant, cette méthode simple n'a pas pu être mise en oeuvre directement car notre laser ne fonctionne pas à une cadence aussi faible que 10Hz (sans doute à cause du fait que la division de fréquence de 1 kHz en 10 Hz effectuée par le boîtier fournit un signal de déclenchement des cellules de Pockels instable). Il s'est avéré que la fréquence minimale pour laquelle le laser continue de fonctionner est 50 Hz. Ceci n'empêche toutefois pas d'utiliser la même idée, mais en exploitant en plus l'information que $25 < T_{0,CCD} < 35$ ms, comme le montre le schéma représenté figure 2.23. A partir de cette procédure, on mesure la durée de démarrage du contrôleur ST-133, de l'ordre de 30ms. Il suffit ensuite, pour un seul paquet de donnée, de ne collecter que $100 - T_{0,CC}$ spectres,

et alors les acquisitions sont exactement synchronisées pour toute la suite de l'expérience. Afin d'illustrer le succès de la procédure, nous avons réalisé une expérience simple détaillée ci-dessous.

2.4.4 Vérification expérimentale de la synchronisation

Nous avons envoyé une impulsion infrarouge dans un interféromètre de Mach-Zehnder. Une des sorties de ce dernier était injectée dans le spectromètre, l'autre dans le détecteur MCT. Par ailleurs un des bras, motorisé, était mis en mouvement continu. Nous avons alors collecté simultanément le signal MCT et les spectres, synchronisés à l'aide de la procédure décrite.

Puis, chaque spectre a été intégré selon ω , fournissant ainsi la même mesure que le détecteur MCT, à savoir l'énergie totale contenue dans le faisceau transmis par l'interféromètre. Chaque canal d'acquisition (MCT et caméra) collecte ainsi le signal d'autocorrélation du champ infrarouge. Comme le montre la figure 2.24, les fonctions d'autocorrélation mesurées selon ces deux canaux sont bien en phase, ce qui confirme la bonne synchronisation du système d'acquisition. En conclusion, nous avons mis au point une solution d'acquisition synchrone

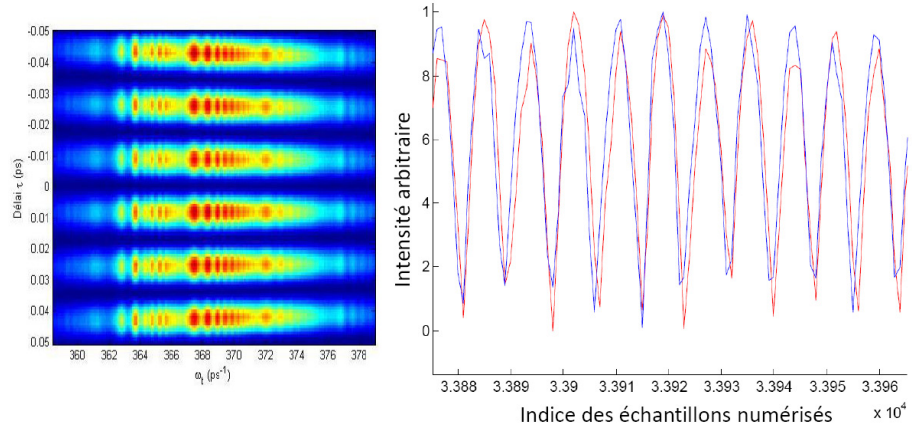


FIGURE 2.24 – Autocorrélations temporelles, grossies au voisinage du délai nul, du champ mesuré par le détecteur MCT (rouge) et par la caméra CCD (bleu). Pour annuler le déphasage de π entre les deux sorties de l'interféromètre, l'autocorrélation extraite des spectres a été déphasée de π . La synchronisation des deux mesures d'autocorrélation est bien réalisée (bien que sur la version grossie cela ne soit pas apparent, il a été vérifié qu'il n'y a pas de décalage d'une frange).

de tous les signaux expérimentaux utiles à l'expérience. L'ordinateur collecte ensuite en continu toutes les données par paquet de 100 échantillons (soit 100 ms). Ces données sont alors traitées numériquement en continu au cours des expériences, ce qui permet d'observer les résultats des expériences en cours.

Chapitre 3

Mesure de la phase spectrale d'une impulsion infrarouge

3.1 Techniques de mesure de la phase spectrale d'une impulsion infrarouge

Cette section présente un état de l'art des différentes techniques de mesure de la phase spectrale d'un champ femtoseconde dans le moyen infrarouge. De manière générale, nous avons établi que les détecteurs électroniques ont un temps de réponse trop lent (de l'ordre de 20 ps au mieux) pour échantillonner à la fréquence fixée par le critère de Shannon-Nyquist les oscillations temporelles optiques (de période de l'ordre de 20 fs dans l'infrarouge). Le signal issu d'un détecteur électronique ne proviendra donc que des termes stationnaires optiques. Toutes les méthodes qui suivront auront ainsi pour point commun de coder la phase du champ infrarouge dans un signal stationnaire. Deux types de méthodes sont distinguées : les méthodes auto-référencées et les méthodes faisant appel à un champ de référence.

Echantillonnage du champ électrique Avant de décrire les deux principaux types de méthodes de mesure d'un champ femtoseconde, on peut mentionner qu'une autre approche consiste à utiliser un processus physique suffisamment rapide pour fournir une porte temporelle plus fine que la période optique. Ainsi, en « déplaçant » dans le temps cette porte temporelle, on peut échantillonner pas à pas le champ électrique. Ainsi, dans le domaine des ondes THz où cette

démarche a été initiée en premier, deux effets physiques ont déjà été utilisés pour créer ces portes temporelles étroites, qui sont les effets photo-conductif [50], et électro-optique [152]. Par ailleurs, d'autres processus physiques complètement différents, mais permettant toujours d'échantillonner le champ dans le domaine temporel, peuvent être également envisagés [47]. Le fenêtrage temporel par effet électro-optique a en particulier été expérimenté dans le moyen-infrarouge [153, 80, 70]. Dans ces expériences, le champ infrarouge module dans le temps la biréfringence, dans le domaine visible, d'un cristal (ZnTe, GaSe, ou GaP). On utilise alors une deuxième impulsion courte dans le domaine des longueurs d'onde visible. La modulation de biréfringence induite par l'impulsion infrarouge durant le recouvrement temporel des deux impulsions permet de produire un signal proportionnel à la valeur du champ infrarouge. Il suffit ensuite de balayer le délai entre les deux impulsions pour échantillonner le champ infrarouge dans le domaine temporel.

3.1.1 Techniques de mesures auto-référencées avec détecteur électronique

Examinons maintenant quelques-unes des solutions auto-référencées basées sur des détecteurs conventionnels. De manière générale, toute combinaison de filtres linéaires stationnaires (dont font partie les interféromètres) suivie d'un détecteur quadratique de temps de réponse lent devant la période optique ne mesure que des grandeurs liées à l'amplitude spectrale de l'impulsion [150, 90, 87, 99]. Pour obtenir un signal contenant une information sur la phase, il faut au moins un filtre non-stationnaire [150, 99]. Les techniques auto-référencées existantes utilisent deux types de filtres non-stationnaires : les filtres non-stationnaires en amplitude ou en phase [148], tous mis en oeuvre en pratique à partir d'un mélange non-linéaire optique.

Echantillonnage temporel résolu en fréquence

Les techniques de la famille FROG (Fréquency Resolved Optical Gating) [148] utilisent une porte temporelle optique $g(t)$, qui est un exemple de filtre non-stationnaire en amplitude. Les nombreuses variantes de la technique FROG diffèrent principalement par la technique utilisée pour créer cette porte. La mesure consiste à enregistrer des spectres en fonction de la position τ de la porte dans le profil temporel de l'impulsion. Il s'agit d'un échantillonnage direct du spectrogramme, qui s'écrit :

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)g(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.1)$$

La variante la plus utilisée du FROG est le SFG-FROG (« Sum Frequency Generation-FROG »), où le champ résultant du mélange de l'impulsion avec la fonction porte est le champ issu du processus de somme des fréquences de l'impulsion avec elle-même retardée du délai τ . Ce champ fournit le spectrogramme voulu [139]. Il s'agit d'un montage autocorrélateur en énergie où on mesure le spectre pour chaque délai τ .

Bien que d'autres méthodes plus adaptées à la mesure d'un champ très façonné aient été mises au point [116, 99], l'inconvénient majeur du FROG reste qu'on échantillonne le signal $S(\omega, \tau)$ selon τ . Plus la complexité du champ à analyser est grande, plus le nombre de points à analyser devient grand, et plus le traitement du spectrogramme par l'algorithme itératif qui retrouve le champ complexe devient long [99].

Interférométrie spectrale avec décalage de fréquence

La technique SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction) a été imaginée en 1995 [151] et démontrée expérimentalement pour la première fois en 1998 [62]. Toutes les variantes du SPIDER utilisent le même type de filtre non-stationnaire, qui est une modulation de phase induisant une translation de fréquence. L'image d'une impulsion incidente $\mathcal{E}_i(\omega)$ est une impulsion $\mathcal{E}_f(\omega)$ telle que $\mathcal{E}_f(\omega) = \mathcal{E}_i(\omega - \Omega)$: la fréquence de translation Ω est dite fréquence de shear. Cette modulation de phase peut être obtenue par un mélange électro-optique [32, 71]. Dans la majorité des cas cependant, cette modulation de phase résulte d'un processus de somme de fréquence ($\chi^{(2)}$) de l'impulsion incidente avec une impulsion très étirée. L'impulsion résultant du mélange est alors exactement le champ image calculé pour notre spectromètre CPU.

Dans une mesure de type SPIDER, on génère alors deux impulsions $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$, toutes deux images de l'impulsion à analyser avec des fréquences de translation voisines Ω_1 et Ω_2 . La différence de fréquences $d\Omega = \Omega_1 - \Omega_2$ étant petite, les deux spectres se recouvrent même après conversion. Ces deux impulsions fournissent donc un signal interférométrique stationnaire qu'un détecteur quadratique peut mesurer. Les nombreuses techniques SPIDER diffèrent par leur architectures, qui déterminent les performances de la méthode.

Le SPIDER originel Dans la version initiale du SPIDER ([62]), l'impulsion à analyser $\mathcal{E}_i(\omega)$ traverse un interféromètre, puis un étage non-linéaire, et est collectée par un spectromètre dispersif qui mesure le signal interférométrique par interférométrie spectrale (cf figure 3.1). L'interféromètre est réglé pour créer deux répliques du champ à analyser séparées d'un délai τ . On suppose

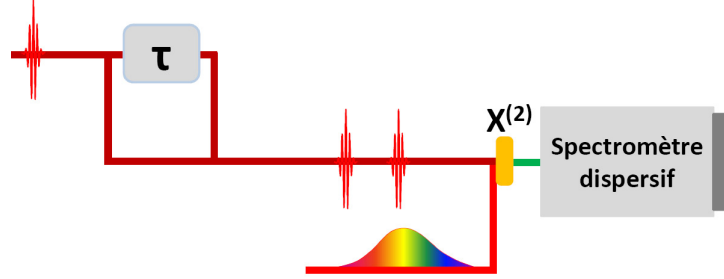


FIGURE 3.1 – Schéma d'une mesure d'impulsion par la méthode SPIDER : deux répliques séparées d'un délai τ de l'impulsion à analyser sont mélangées avec une impulsion étirée. Les interférences spectrales entre les deux impulsions images contiennent un terme interférométrique qui code la phase spectrale recherchée.

par commodité que la première réplique est à délai nul avec l'impulsion étirée. Comme nous l'avons vu auparavant, la phase de l'impulsion étirée s'écrit :

$$\Phi_c(t) = \Omega_0 t + \frac{t^2}{2\phi_c^{(2)}} \quad (3.2)$$

Où l'origine des temps est située au centre de l'impulsion étirée. Et alors l'impulsion $\mathcal{E}_2$, image d'une impulsion incidente $\mathcal{E}_i$ retardée du délai τ , prend la forme :

$$\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}_i(t) e^{-i\Phi_c(t)} \quad (3.3)$$

Nous supposons par la suite que la durée de l'impulsion à analyser est assez courte pour que la fréquence instantanée de l'impulsion étirée puisse être considérée comme constante tout au long du mélange, aussi le processus est-il équivalent à une simple translation de fréquence (nous discuterons de ce point à la fin de cette section). Soit τ le délai entre l'impulsion infrarouge et le centre de l'impulsion étirée, l'impulsion $\mathcal{E}_2(t)$ s'écrit :

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c^{(2)}}) \cdot e^{-i\frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}}} \quad (3.4)$$

Ce mélange translate le spectre de $\Omega(\tau) = \Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c^{(2)}}$, exactement comme dans le spectromètre CPU.

En définitive, les deux champs convertis s'écrivent, dans le domaine spectral :

$$\mathcal{E}_1(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega_0) \quad (3.5)$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega(\tau)) e^{-i(\omega - \Omega(\tau))\tau} \cdot e^{-i\frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}}} \quad (3.6)$$

Ces deux impulsions sont ensuite collectées par un spectromètre dispersif. A l'is-

sue de la procédure FTSI, on retrouve le signal interférométrique complexe à partir du signal d'interférométrie spectrale. La mesure de l'amplitude n'ayant que peu d'intérêt puisqu'elle peut être réalisée par le spectromètre, on se contente d'en extraire la phase, c'est-à-dire le signal $\Delta\phi(\omega)$ tel que :

$$\Delta\phi(\omega) = \phi(\omega - \Omega(\tau)) - \phi(\omega - \Omega_0) + (\omega - \Omega(\tau))\tau + \frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}} \quad (3.7)$$

Le résultat de la mesure est donc la somme d'un signal utile, $\phi(\omega - \Omega(\tau)) - \phi(\omega - \Omega_0)$, et d'une phase spectrale linéaire $(\omega - \Omega(\tau))\tau$, et d'un terme de phase constante, sans intérêt pour le SPIDER originel, mais qui deviendra important plus tard. A condition que la différence de fréquence de shear soit suffisamment petite, le terme utile peut s'écrire :

$$\phi(\omega - \Omega(\tau)) - \phi(\omega - \Omega_0) = \frac{\partial\phi}{\partial\omega}d\Omega(\tau) \quad (3.8)$$

Cette expression du signal utile permet ensuite la reconstruction de la phase spectrale par différents algorithmes de traitement numérique [33].

Indépendamment de la résolution du spectromètre, les interférences spectrales d'un signal SPIDER échantillonnent la phase spectrale $\phi(\omega)$ à la période $d\Omega(\tau) = \frac{\tau}{\phi_c^{(2)}}$. Si T est le support temporel de l'impulsion (de l'ordre de $3\Delta t_{\frac{1}{2}}$ pour une impulsion gaussienne), l'échantillonnage permet de mesurer correctement ce champ à la condition de Shannon-Nyquist, c'est-à-dire si $\tau \leq \frac{2\pi\phi_c^{(2)}}{T}$ [62]. Ceci révèle une propriété générale des techniques de type SPIDER : plus l'impulsion à analyser est longue, plus le délai τ doit être petit pour éviter le phénomène de recouvrement de spectre (ou « aliasing »).

Dans le cas particulier du SPIDER classique, le traitement du signal interférométrique est effectué à l'aide des franges spectrales : si ce délai τ est trop petit, alors les supports des fonctions d'intercorrélations complexes dans le domaine temporel ($f(t - \tau)$ et $f^*(-t - \tau)$) ne sont pas disjoints, ce qui rend impossible le traitement FTSI. Notons cependant que ce problème serait réglé dans le cas d'impulsions causales, puisque les fonctions d'intercorrélations ne se recouvriraient plus. La principale limitation du SPIDER originel est donc de coupler les paramètres fréquence de shear et délai interférométrique, et cela s'écrit : $T \leq \tau \leq \frac{2\pi\phi_c^{(2)}}{T}$.

Par ailleurs, une autre caractéristique est partagée par toutes les techniques SPIDER. Plus le délai τ est petit, plus les échantillons $\phi(\omega - \Omega(\tau)) - \phi(\omega - \Omega_0)$ sont petits devant les différentes sources de bruit. Il en résulte qu'une amélioration de la résolution spectrale s'accompagne d'une dégradation du rapport signal-sur-bruit.

Enfin, afin d'isoler le terme utile $\frac{\partial\phi}{\partial\omega}d\Omega(\tau)$, on soustrait numériquement à la

mesure la quantité linéaire $\omega\tau$. La validité de l'étape de soustraction numérique de la composante $\omega\tau$ dépend donc de la calibration en ω du spectromètre et de la mesure du délai τ , ce qui est une autre faiblesse de la méthode SPIDER [99]. En particulier, une imprécision sur la mesure du délai τ est directement reportée sur la mesure de l'étirement de l'impulsion à analyser [10].

La technique ZAPSPIDER L'architecture ZAPSPIDER (pour « Zeros Additional Phase-SPIDER ») offre une première solution pour découpler fréquence de shear et délai interférométrique [10]. Dans cette version du SPIDER, l'impulsion étirée traverse un interféromètre réglé à un délai τ_1 , et les deux impulsions étirées décalées du délai τ_1 , $\mathcal{E}_c$ et $\mathcal{E}_{c2} = \mathcal{E}_c(t - \tau_1)$ sont mélangées avec l'impulsion à analyser. Deux impulsions $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$, images de la même impulsion infrarouge, sont alors générées. Ces deux impulsions étant synchrones, l'impulsion $\mathcal{E}_2$ est ensuite retardé d'un délai τ_2 : le signal interférométrique peut alors être extrait des franges spectrales entre les deux impulsions image par la procédure FTSI du signal d'interférences spectrales. Comme nous considérons ici deux répliques

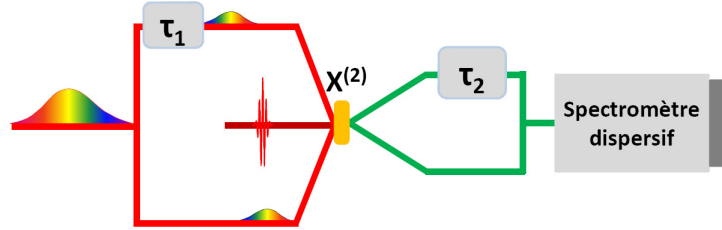


FIGURE 3.2 – Schéma d'une mesure d'impulsion par la méthode ZAPSPIDER : deux répliques séparées du délai τ_1 de l'impulsion étirée sont mélangées avec l'impulsion infrarouge. Les deux impulsions résultantes sont ensuite décalées d'un délai τ_2 pour pouvoir traiter le signal interférométrique par FTSI.

de l'impulsion étirée, nous fixons l'origine des temps t au centre de l'impulsion infrarouge. Ecrivons donc la fonction $\Phi(t - \tau)$, où l'origine des temps est fixée au centre de l'impulsion infrarouge :

$$\Phi(t - \tau) = (\Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c^{(2)}})t - \Omega_0\tau + \frac{t^2}{2\phi_c^{(2)}} + \frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}} \quad (3.9)$$

Dans l'hypothèse où l'impulsion infrarouge est suffisamment courte pour ne voir que la fréquence instantanée de l'impulsion étirée, le terme $\frac{t^2}{2\phi_c^{(2)}}$ est négli-

geable¹. Les deux champs images s'écrivent alors :

$$\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}(t)e^{-i\Omega_0 t} \quad (3.10)$$

$$\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}(t)e^{-i\left(\Omega_0 - \frac{\tau_1}{\phi_c(2)}\right)t} e^{-i\Omega_0 \tau_1} e^{i\frac{\tau_1^2}{2\phi_c(2)}} \quad (3.11)$$

Soit, dans le domaine spectral :

$$\mathcal{E}_1(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega_0) \quad (3.12)$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \Omega(\tau_1)) e^{-i\Omega_0 \tau_1} e^{i\frac{\tau_1^2}{2\phi_c(2)}} \quad (3.13)$$

Puis, après l'introduction du délai τ_2 par le deuxième interféromètre, le signal de phase complexe devient :

$$\Delta\phi(\omega) = \phi(\omega - \Omega(\tau_1)) - \phi(\omega - \Omega_0) + (\omega - \Omega(\tau_1))\tau_2 + \frac{\tau_1^2}{2\phi_c(2)} + \Omega_0\tau_1 \quad (3.14)$$

Le terme constant $\frac{\tau_1^2}{2\phi_c(2)} + \Omega_0\tau_1$ n'a pas d'importance dans le cas des expériences ZAPSPIDER. Le terme utile s'écrit :

$$\phi(\omega - \Omega(\tau_1)) - \phi(\omega - \Omega_0) = \frac{\partial\phi}{\partial\omega} d\Omega(\tau_1) \quad (3.15)$$

Tandis que le terme linéaire vaut :

$$(\omega - \Omega(\tau_1))\tau_2 \quad (3.16)$$

L'avantage du ZAPSPIDER est ainsi de découpler fréquence de shear, fonction de τ_1 et délai nécessaire pour visualiser des franges spectrales, où le signal est codé. La méthode ZAPSPIDER est donc adaptée à la mesure d'impulsions plus longues que la méthode SPIDER. Un autre avantage est de mesurer la phase de l'impulsion infrarouge sans déformer celle-ci au passage d'un interféromètre, ce qui peut induire, en particulier, un étirement de l'impulsion [11].

1. Ce terme est l'exact analogue du terme $\frac{(t-\tau)^2}{2\phi_c(2)}$ rencontré précédemment. Simple-
ment, l'origine des temps, maintenant au centre de l'impulsion infrarouge, a changé, et le
développement limité de la phase de l'impulsion étirée a lieu au voisinage du point $t \approx 0$,
tandis qu'il était effectué au voisinage de $t \approx \tau$ lorsque l'origine des temps était placée au
centre de l'impulsion étirée. Par ailleurs, le signe de la variation de fréquence, $\frac{\tau}{\phi_c(2)}$, et celui
du terme constant, $\frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}$, ont changé, car on est passé d'une configuration où le délai τ était
celui de l'impulsion infrarouge par rapport au centre de l'impulsion étirée, à une configuration
où τ repère le délai de l'impulsion étirée par rapport à l'impulsion infrarouge

La technique TEASPIDER

Une autre technique [14], qui a été utilisée au LOB pour mesurer la phase spectrale d'impulsions infrarouges [87], code la phase spectrale de l'impulsion dans les franges d'interférences temporelles (« Time Encoded Arrangement-SPIDER », TEASPIDER (ou 2DSI)). Plutôt que d'introduire un deuxième délai τ_2 entre les impulsions converties pour mesurer des franges spectrales, on préfère mesurer la fonction de deux variables $\Delta\phi(\tau, \omega)$. L'échantillonnage selon ω est réalisé optiquement par le spectromètre, tandis qu'il faut enregistrer la fonction pour différents délais τ . Le signal est alors analogue au signal de ZAPSPIDER,

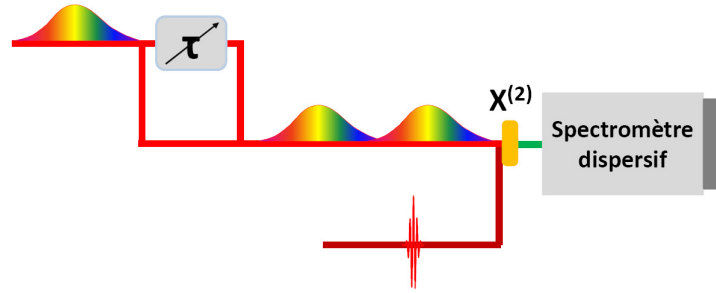


FIGURE 3.3 – Schéma d'une mesure d'impulsion par la méthode TEASPIDER. Deux répliques séparées d'un délai τ variable de l'impulsion étirée sont mélangées avec l'impulsion infrarouge. On enregistre ensuite un signal bidimensionnel en fonction de ω et de τ .

à la différence que le terme de phase spectrale issue de τ_2 a disparu (puisqu'on n'a pas introduit de deuxième délai), et qu'on a enregistré la courbe pour un intervalle de temps $\Delta\tau$ au lieu d'effectuer la mesure pour une seule valeur τ_1 . En fenêtrant le signal selon la dimension ω_τ , variable conjuguée du délai τ par Transformée de Fourier, pour en extraire la partie analytique, la phase du signal expérimental s'écrit alors :

$$\Delta\phi(\omega) = \phi(\omega - \Omega(\tau)) - \phi(\omega - \Omega_0) + \Omega_0\tau + \frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}} \quad (3.17)$$

Il apparait donc un double avantage à la mesure de la phase spectrale par TEASPIDER :

- le terme de phase linéaire est la fonction $\Omega_0\tau$, qui est indépendant de la calibration du spectromètre
- la soustraction de ce terme de phase linéaire n'influe pas sur la mesure de l'étirement de l'impulsion infrarouge [14]

Le prix à payer est que, contrairement aux méthodes précédentes, il devient nécessaire de balayer le délai τ .

Conclusion sur les méthodes SPIDER

Quelle que soit la méthode SPIDER employée, dès lors que le champ infrarouge devient long, l'approximation qui consiste à supposer que l'impulsion étirée est à fréquence constante durant le recouvrement temporel des impulsions devient problématique [62]. Par exemple, la variation de phase $\frac{t^2}{2\phi_c(2)}$ vaut 3.125 rad pour un support du champ infrarouge de 5 ps (pour notre étirement de 4 ps² de l'impulsion étirée), qui sera la durée maximale envisagée des impulsions façonnées que nous manipulerons par la suite. Il faut donc considérer les impulsions converties exactes, de la forme $\mathcal{E}(t)e^{-i\Phi_c(t)}$. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, la soustraction de la phase $\Phi_c(t)$ dans un signal interférométrique ne peut alors être correctement effectuée que si l'une des deux impulsions qui fournit le signal interférométrique reste ultrabrève, auquel cas il est possible de factoriser le signal de corrélation temporelle par la phase $\Phi_c(t)$, ou que l'une des deux impulsions est parfaitement connue en amplitude et en phase. En conséquence, la mesure d'une phase spectrale associée à un champ de durée de l'ordre de quelques picosecondes ne peut pas être effectuée par un traitement SPIDER usuel avec notre valeur d'étirement de 4 ps².

3.1.2 Mesures linéaires en champ par interférométrie avec une référence

Si on dispose d'une impulsion de référence $\mathcal{E}_0$ dont le spectre recouvre celui de l'impulsion signal $\mathcal{E}$, alors les interférences entre ces deux impulsions fournissent un signal stationnaire linéaire en $\mathcal{E}$. Pour échantillonner ce signal, la méthode promettant la meilleur résolution spectrale et le meilleur rapport signal-sur-bruit reste l'interférométrie temporelle. Le signal collecté s'écrit simplement, en fonction du délai τ entre les deux impulsions :

$$I(\tau) = S_0 + S + f(\tau) + f^*(\tau) \quad (3.18)$$

Où S_0 et S sont les énergies des impulsions de référence et à analyser, et où $f(\tau)$ est la fonction de corrélation comme définie au chapitre 1 dans l'équation 1.34. Il suffit alors d'augmenter l'intervalle de balayage $\Delta\tau$ pour augmenter la résolution spectrale. L'inconvénient est cependant que la mesure du délai τ doit être très précise [64]. Cette technique a été utilisée dans l'infrarouge moyen [13].

A l'inverse, l'interférométrie spectrale entre les deux impulsions décalées d'un délai τ fixe fournit un signal qui ne contient pas que le seul terme interférométrique, mais aussi les auto-corrélations des deux impulsions. Dans le

domaine temporel, rappelons que le signal collecté par le spectromètre s'écrit :

$$g(t) = \mathcal{F}[I(\omega)](t) = \mathcal{E}_0(t) \otimes \mathcal{E}_0^*(-t) + \mathcal{E}(t) \otimes \mathcal{E}^*(-t) + f(t-\tau) + f^*(-t-\tau) \quad (3.19)$$

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, nous cherchons à isoler le terme $f(t-\tau)$ ou $f^*(-t-\tau)$. Afin d'isoler ces termes plus facilement, il est utile de soustraire les auto-corrélations des deux impulsions, que l'on mesure séparément : la procédure usuelle consiste à insérer un hâcheur mécanique sur chacun des bras de l'interféromètre afin de procéder aux mesures de $\mathcal{E}_0(t) \otimes \mathcal{E}_0^*(-t)$ et de $\mathcal{E}(t) \otimes \mathcal{E}^*(-t)$ [89]. Puis on soustrait à $g(t)$ ces deux signaux. A l'issue de cette opération, on dispose du signal interférométrique :

$$f(t-\tau) + f^*(-t-\tau) \quad (3.20)$$

Comme nous l'avons présenté dans la première partie, un délai τ convenable permet de séparer les supports des fonctions $f(t-\tau)$ et $f^*(-t-\tau)$. Il suffit alors d'isoler un des termes, par exemple $f(t-\tau)$, en multipliant le signal par une porte temporelle $\Pi(t)$. Puis, la transformée de Fourier inverse donne :

$$\mathcal{E}_0^*(\omega) \mathcal{E}(\omega) e^{i\omega\tau} \otimes \Pi(\omega) \quad (3.21)$$

Où on a supposé que l'impulsion $\mathcal{E}$ était retardée du délai τ . La forme de la fonction de fenêtrage $\Pi(t)$ a une influence sur la résolution spectrale et sur le rapport signal-sur-bruit de la mesure du champ $\mathcal{E}_1$, et un bon compromis consiste à utiliser une fonction $\Pi(t)$ de forme hypergaussienne dans le temps, d'ordre inférieur à 10 [48]. La mesure d'une impulsion par interférométrie spectrale avec une impulsion d'homodynage présente l'avantage d'être une mesure monocoup, très sensible. De plus, une imprécision sur la mesure du délai τ n'a pas d'influence sur la mesure de la phase spectrale. Sa résolution spectrale reste cependant limitée par celle du spectromètre. Toutefois, comme nous bénéficions d'une résolution spectrale de 1 cm^{-1} grâce au spectromètre CPU, nous allons l'adapter à notre expérience.

3.2 Interférométrie spectrale par transformée de Fourier dans le moyen-infrarouge par up-conversion

Au cours de la caractérisation du dispositif de façonnage que nous rencontrerons dans le prochain chapitre s'est imposé le besoin de disposer d'une technique de mesure de phase spectrale combinant une grande sensibilité et une

bonne résolution spectrale. Lorsqu'on dispose d'une impulsion de référence, la technique FTSI est bien adaptée car elle repose sur une détection homodyne de l'impulsion à analyser. Par ailleurs, sa résolution spectrale est limitée par celle du spectromètre. Or l'un des avantages du spectromètre CPU réside précisément dans sa résolution spectrale : en utilisant un réseau à $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ et une barrette de détecteur CCD de 1340 pixels, nous disposons d'une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . Nous avons donc implémenté la méthode FTSI en l'adaptant au dispositif CPU, c'est-à-dire en tenant compte de la modulation de phase. Nous nommerons dans toute la suite CPUFTSI cette technique de mesure d'un champ infrarouge par FTSI dans un spectromètre CPU. Enfin, comme un des avantages de la méthode CPUFTSI est que la mesure du champ est rapide, nous avons construit un dispositif expérimental de façonnage d'impulsions en boucle fermée, ce qui constitue un prélude à l'élaboration d'expériences de contrôle cohérent à base d'algorithme génétique.

3.2.1 Le champ de référence

Dans toute technique de détection homodyne comme la FTSI, une impulsion de référence parfaitement connue est requise. Dans notre montage, ce champ de référence est issu du même faisceau infrarouge que le champ à analyser, dont on a prélevé une partie en sortie de la génération de l'infrarouge. Comme l'impulsion infrarouge est peu complexe en sortie de l'OPA, sa phase spectrale est nulle ou polynomiale. Cette forme de phase spectrale peut tout à fait être mesurée par la méthode auto-référencée TEASPIDER.

3.2.2 Expérience d'interférométrie spectrale avec conversion de fréquence

Le protocole expérimental pour mesurer une impulsion courte et/ou causale par FTSI est bien connu [89]. La CPUFTSI se contente de suivre le même protocole en y ajoutant une contrainte expérimentale et une étape de traitement numérique spécifique au spectromètre CPU.

Signal collecté sur le spectromètre

Signal expérimental Tout d'abord, soit τ le délai entre l'impulsion de référence $\mathcal{E}_0(\omega)$ et l'impulsion à analyser $\mathcal{E}(\omega)E$. Nous avons vu que le délai entre l'impulsion infrarouge et l'impulsion étirée est important dans la calibration en fréquence du spectromètre CPU. Afin de simplifier le traitement numérique de soustraction de la phase temporelle $\Phi_c(t)$, nous imposons que le délai reste nul entre l'impulsion de référence, $\mathcal{E}_0(t)$, et l'impulsion étirée. Aussi, le délai τ est

à la fois le délai entre l'impulsion $\mathcal{E}(\omega)$ et $\mathcal{E}_0(\omega)$, et entre l'impulsion $\mathcal{E}(\omega)$ et l'impulsion étirée $\mathcal{E}_c(\omega)$ (cf Figure 3.4). Notons alors $\mathcal{E}_{cpu,0}(\omega)$ l'image dans

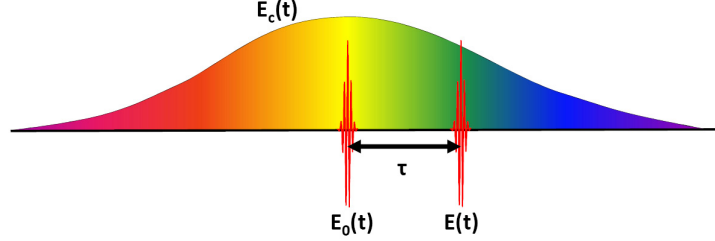


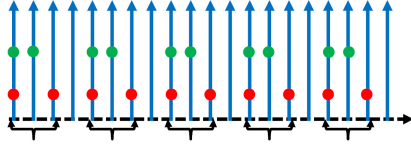
FIGURE 3.4 – Configuration des délais pour l'expérience de CPUFTSI. Les impulsions étirées et de référence sont maintenues synchrones, τ est le retard de l'impulsion signal.

le visible de l'impulsion de référence, et $\mathcal{E}_{cpu,\tau}(\omega)$ l'image dans le visible de l'impulsion à analyser.

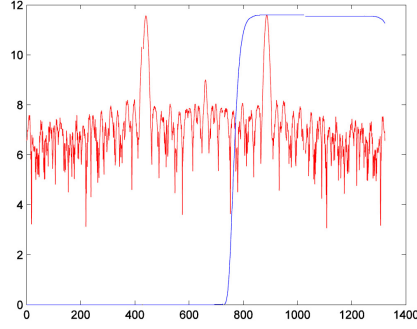
Extraction du terme interférométrique La première étape est de soustraire l'auto-corrélation temporelle de chaque impulsion pour isoler les termes de corrélation temporelle. Cette étape est particulièrement nécessaire dans le cas de champs longs, en particulier pour les impulsions à analyser que nous rencontrerons plus tard. On insère un hâcheur mécanique sur chacun des bras de l'interféromètre [89]. Trois mesures sont nécessaires pour avoir le spectre de chaque impulsion prise isolément, et le spectre contenant les interférences spectrales. Rappelons qu'un des objectifs est de disposer d'une expérience fournissant la mesure du champ en continu. Comme l'énergie infrarouge n'est pas constante dans le temps, il est donc important de réaliser ces trois mesures en des instants proches. En pratique, nous utilisons un hâcheur à 500 Hz, et un hâcheur à 250 Hz. Puis, le programme de traitement des données permet de choisir et de traiter une sélection de trois spectres, de manière périodique, et de calculer la moyenne de cette opération en continu (cf Figure 3.5a) : Ainsi, nous disposons en continu de la mesure du terme d'interférences spectrales entre les impulsions. Nous fenêtrons ce signal dans l'espace des temps à l'aide d'une fonction hypergaussienne d'ordre 6 (cf Figure 3.5b), qui constitue un bon compromis entre résolution spectrale et sélectivité de la fenêtre dans le domaine temporelle. Et nous obtenons, par transformée de Fourier inverse :

$$f_{cpu}(\omega) = \mathcal{E}_{cpu,0}^*(\omega) \cdot \mathcal{E}_{cpu,\tau}(\omega) \quad (3.22)$$

Puis on divise par le champ de référence, supposé connu, pour obtenir $\mathcal{E}_{cpu,\tau}(\omega)$. En effet, partant du champ $\mathcal{E}_0(\omega)$ mesuré par une technique auto-référencée, il suffit de calculer l'image de ce champ après conversion, qui s'écrit $\mathcal{E}_{cpu,0}(t) =$



(a) Sélection périodique de 3 spectres. En bleu, les impulsions laser à 1kHz. Les impulsions marquées en rouge voient le hâcheur cadencé à 500Hz ouvert, les impulsions marquées en vert voient le hâcheur cadencé à 250Hz ouvert. On peut choisir alors trois impulsions consécutives qui conviennent, à la période de 10 ms, puis calculer la moyenne de ces trois spectres sur un intervalle de temps de 100 ms.



(b) En rouge : transformée de Fourier (en échelle logarithmique) du signal du spectromètre, ôté des auto-corrélations de chaque impulsion, et moyenné pendant 100 ms. En bleu : fenêtre temporelle en forme de fonction hypergaussienne d'ordre 6.

$\mathcal{E}_0(t)e^{-i\Phi_c(t)}$. Par ailleurs, si ce champ de référence est court (comme cela sera le cas), le dispositif CPU se comportera pour ce champ comme une translation de fréquence, et nous aurons :

$$\mathcal{E}_{cpu,0}(\omega) = \mathcal{E}_0(\omega - \Omega_0) \quad (3.23)$$

Calcul de l'image inverse de l'impulsion visible par la conversion de fréquence Le champ obtenu à l'issue de l'étape précédente est l'image de l'impulsion infrarouge par la conversion de fréquence. Ce champ contient une modulation de phase, qu'on peut soustraire rigoureusement dans le domaine temporel. Par transformée de Fourier, on obtient l'expression de l'image de l'impulsion infrarouge dans le domaine temporel :

$$\mathcal{E}_{cpu,\tau}(t) = \mathcal{E}(t - \tau)e^{-i\Phi_c(t)} \quad (3.24)$$

On soustrait alors la phase temporelle exacte de l'impulsion étirée, puis on revient dans l'espace des fréquences où on obtient le champ infrarouge retardé de τ :

$$\mathcal{E}_\tau(\omega) = \mathcal{E}(\omega)e^{i\omega\tau} \quad (3.25)$$

Puisqu'on ne connaît pas précisément le délai τ (et d'ailleurs l'interférométrie spectrale est précisément le meilleur moyen de le mesurer), le programme CPU-FTSI offre à l'utilisateur de régler en continu un paramètre τ' fourni au programme. Ce faisant, celui-ci soustrait à la phase du champ le terme calculé $(\omega + \Omega_0)\tau'$. Le résultat du calcul est affiché en continu, aussi l'utilisateur détermine finement le délai de l'interféromètre et annule le terme de retard dans la phase

spectrale.

En général, la dernière étape, c'est-à-dire la soustraction de la partie linéaire de la phase spectrale, est réalisée automatiquement par un ajustement linéaire. Cependant, dans le cas de forme de phases spectrales exotiques, comme une marche de phase, un tel ajustement sur une zone mal choisie de l'axe des fréquence peut mener à une valeur erronée du retard de groupe. Pour cette raison, nous avons choisi de laisser à l'utilisateur la maîtrise de la soustraction de la composante linéaire de la phase spectrale.

3.2.3 Méthode de fonction de transfert complexe

Nous avons jusqu'ici implicitement supposé que l'impulsion de référence était parfaitement connue et que nous mesurons le champ complet de l'autre bras de l'interféromètre. Bien que nous puissions mesurer ce champ de référence par la technique TEASPIDER implémentée au LOB, cette mesure s'est avérée inutile. En effet, l'objectif de ce travail est de mesurer la fonction de transfert d'un dispositif dit de façonnage.

$$\Delta_1\phi(\omega) = \phi_1(\omega) - \phi_0(\omega) \quad (3.26)$$

Où $\phi_0(\omega)$ est la phase spectrale de l'impulsion issue du bras de référence de l'interféromètre et $\phi_1(\omega)$ la phase de l'impulsion issue du deuxième bras de l'interféromètre : lorsque l'interféromètre est bien réglé, cette phase s'annule, mais ce terme peut rester non nul. Puis on insère un dispositif quelconque dans le bras 1 de l'interféromètre, ce qui ajoute un terme $\phi_2(\omega)$ à la phase spectrale du champ, et on mesure donc :

$$\Delta_2\phi(\omega) = \phi_2(\omega) + \phi_1(\omega) - \phi_0(\omega) \quad (3.27)$$

La différence $\Delta_2\phi(\omega) - \Delta_1\phi(\omega) = \phi_2(\omega)$ vaut alors la phase introduite par le dispositif, et donne donc la phase de la fonction de transfert complexe. Dans toute la suite, le montage ne sera utilisé que pour mesurer des fonctions de transfert complexe.

3.2.4 Mesure de la fonction de transfert d'un bloc de CaF_2

Nous avons mesuré la fonction de transfert d'un bloc de CaF_2 qui est le résultat direct d'une mesure CPUFTSI. Le schéma expérimental est représenté sur la figure 3.5. Sur chacun des bras de l'interféromètre est placé un hâcheur mécanique à des fréquences différentes, comme cela a été discuté ci-dessus. Afin de valider la technique CPUFTSI, nous avons mesuré la phase spectrale in-

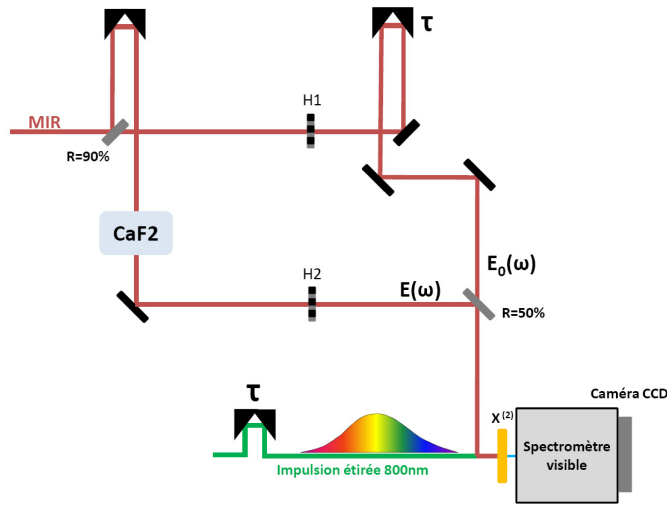


FIGURE 3.5 – Expérience de mesure de la fonction de transfert d’un bloc de CaF_2 . Les impulsions de référence E_0 et étirée sont synchronisées au même délai τ . Deux hâcheurs mécaniques permettent d’isoler la mesure des auto-corrélations des deux impulsions.

roduite par un bloc de 6cm de CaF_2 (Fig. 3.6). A l’aide des coefficients de Sellmeier de ce matériau, nous pouvons calculer la phase théorique. On peut constater la présence d’oscillations importantes dans la mesure, qui se manifestent en particulier par des oscillations rapides dans la phase spectrale. Ces oscillations proviennent de deux sources principales :

- la présence de plusieurs répliques de l’impulsion infrarouge dans l’expérience, qu’on verra plus tard dans les interférogrammes, introduit des oscillations rapides (sous-échantillonnées) dans la phase spectrale [48]
- bien que nous ayons soustrait les auto-corrélations temporelles des deux impulsions prises isolément, il apparaît que le signal de corrélation contient encore une composante continue à cause des fluctuations en intensité du laser. Cette composante continue, bien que faible, est longue (puisqu’elle contient en particulier la détection homodyne du champ rayonné par les molécules d’eau), et est non-nulle sur le support de la fonction de corrélation qu’on souhaite isoler

Afin de moins voir ces signaux parasites, une technique usuelle est d’adapter la taille de la fenêtre $\Pi(t)$ au support, supposé connu, de la fonction de corrélation étudiée. Cependant, nous allons étudier plus tard des impulsions longues, de durée de l’ordre de quelques picosecondes et dont nous ne connaissons pas de manière certaine le support temporel, aussi faudra-t-il garder une grande fenêtre temporelle.

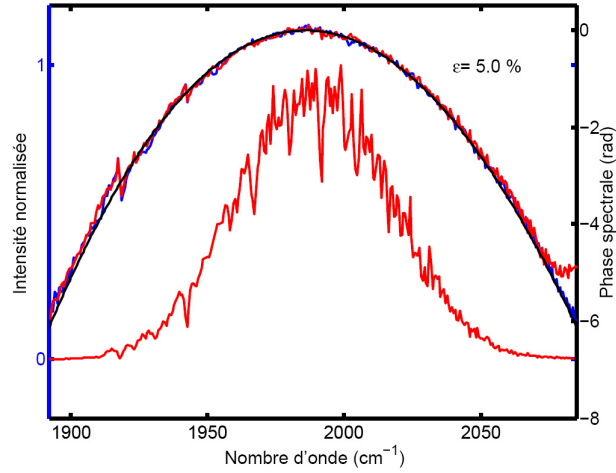


FIGURE 3.6 – Mesure de la phase quadratique introduite par un bloc de 6 cm d’épaisseur de CaF_2 par CPUFTSI. En noir : courbe théorique En en bleu et en rouge : deux mesures de la phase spectrales réalisées à deux délais interférométriques différents : $\tau = 7.725$ ps et $\tau = 9.572$ ps

En conclusion, nous avons mis au point dans l’infrarouge une technique de mesure qui combine les avantages de l’interférométrie spectrale avec une impulsion de référence et les avantages du spectromètre CPU. Cette technique de mesure est particulièrement adaptée à la mesure d’impulsions longues de plusieurs picosecondes, ce qui permettra de mesurer les impulsions créées par le dispositif de façonnage que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

3.3 Calibration du spectromètre à l’aide de la CPUFTSI

Cette partie concerne la calibration fine du spectromètre CPU, qui est un spectromètre dispersif.

3.3.1 Formulation du problème

Le spectromètre comprend une barrette de 1340 détecteurs, qui sont des pixels de coordonnées spatiales x_i . La calibration d’un spectromètre est équivalente à la connaissance de la fonction $\omega(x)$ qui à chaque pixel associe la fréquence mesurée. La première étape est de calibrer le spectromètre selon une procédure classique, intégrée au logiciel commercial d’utilisation du spectromètre, et qui consiste à :

- mesurer en quelques points le rayonnement émis par une lampe spectrale

- dont les raies d'émission fines sont parfaitement connues : on obtient une liste $\{(x_i, \omega_i)\}_i$.
- reconstruire par interpolation cubique une courbe appelée fonction de calibration, $\omega(x)$, qui passe par les points étalonnés lors de l'étape précédente.

Cette calibration est précise mais il reste néanmoins une erreur de calibration qu'on écrit sous la forme d'un développement limité au voisinage du pixel central (x_0, ω_0) [31] :

$$\omega(x) = \omega_0 + \alpha_1(x - x_0) + \frac{\alpha_2}{2}(x - x_0)^2 + \frac{\alpha_3}{6}(x - x_0)^3 \dots \quad (3.28)$$

Lorsque des traitements de Fourier des spectres sont effectués par Transformée de Fourier, les erreurs de calibration se manifestent de manière non négligeable dans la phase spectrale mesurée. Par exemple, une erreur de calibration quadratique (en α_2) est responsable de l'apparition d'un terme de phase quadratique sans réalité physique lorsqu'on mesure un champ par FTSI à l'aide d'un spectre mal calibré [30]. En conséquence, il faut impérativement soigner davantage la calibration du spectromètre avant de l'utiliser pour des mesures d'interférences spectrales.

Expression générale de la calibration du spectromètre

Une procédure mise au point par Dorrer [31] utilise la FTSI pour corriger le terme quadratique de la fonction d'erreur : celui-ci est alors codé dans le signal interférométrique que nous allons examiner. Il est plus aisé de manipuler la réciproque de la fonction d'erreur, aussi, si $x_0 = x(\omega_0)$, $x_1 = \frac{\partial x}{\partial \omega}(x_0)$ etc, alors cette fonction s'écrit :

$$x(\omega) = x_0 + x_1(\omega - \omega_0) + \frac{x_2}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.29)$$

Réalisons alors une expérience d'interférences spectrales entre deux répliques de la même impulsion infrarouge décalées d'un délai τ . Dans le cas où le spectromètre est idéal, la seule différence de phase entre les impulsions provient d'un déséquilibre de l'interféromètre : si les lames semi-séparatrices sont un peu inclinées, l'une des impulsions traverse une épaisseur plus grande de milieu dispersif et il en résultera un déséquilibre de phase $\delta\phi(\omega)$. Ecrivons le signal de différence de phase issu d'une expérience CPUTFSI réalisée pour un délai τ ,

pour un pixel x :

$$\Delta\phi(x(\omega)) = \tau x(\omega) + \delta\phi(x(\omega)) \quad (3.30)$$

$$\Delta\phi(x(\omega)) = \tau x_0 + \tau x_1(\omega - \omega_0) + \tau \frac{x_2}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \delta\phi(x(\omega)) + \dots \quad (3.31)$$

$$(3.32)$$

Notre dispositif de CPUFTSI ne mesure pas le terme linéaire en x_1 de cette fonction d'erreur, qu'on ne peut pas séparer du terme linéaire issu du délai τ . En effet, par construction, le programme détermine le délai τ tel que la partie linéaire de la phase soit retranchée. Il faudrait pour mesurer ce terme disposer d'une mesure indépendante du délai τ [29]. A ce propos, nous pouvons signaler que l'utilisation de la CPUFTSI comme instrument de mesure du délai souffre donc d'un biais systématique qui est cette erreur linéaire de calibration : cette erreur est précisément corrigé à l'aide des raies d'absorption de la vapeur d'eau.

Il apparait par ailleurs que l'erreur quadratique de calibration du spectromètre induit une dépendance linéaire en délai τ dans la mesure du terme quadratique de la phase :

$$\Delta\phi^{(2)}(x(\omega)) = \tau \frac{x_2}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \delta\phi^{(2)}(x(\omega)) \quad (3.33)$$

Pour déterminer ce terme de la fonction d'erreur, il suffit d'ajuster la fonction $\phi^{(2)}(\tau)$ linéairement, ce qui nous donne directement le coefficient x_2 de la fonction d'erreur [29]. Nous avons suivi cette procédure pour calibrer notre spectromètre équipé d'un réseau à 1200 traits.mm⁻¹ que nous utiliserons pour les mesures quantitatives, et le résultat est illustré dans la figure 3.7. Nous avons alors soustrait le terme quadratique à la fonction de calibration du spectromètre, corrigeant ainsi une partie des erreurs de calibration. Remarquons qu'il faut refaire ce travail de calibration fine dès qu'on règle la calibration du réseau avec des lampes spectrales, ce qui arrive peu souvent.

3.3.2 Vérification de la calibration à l'aide des raies d'absorption de la vapeur d'eau

Afin de vérifier la qualité de notre calibration, il est possible d'examiner les positions de raies de l'eau très éloignées (cf Figure 3.8). Si la calibration du spectromètre est correcte au point central, alors l'erreur due à une imperfection de calibration sera d'autant plus visible qu'on s'éloigne de la fréquence centrale. Pour examiner la qualité de la calibration, nous avons observé un spectre infrarouge centré en 2000 cm⁻¹. Les deux raies d'absorption les plus éloignées sont situées à 1889.6 et 2041.3 cm⁻¹. Ces deux raies apparaissent à leur posi-

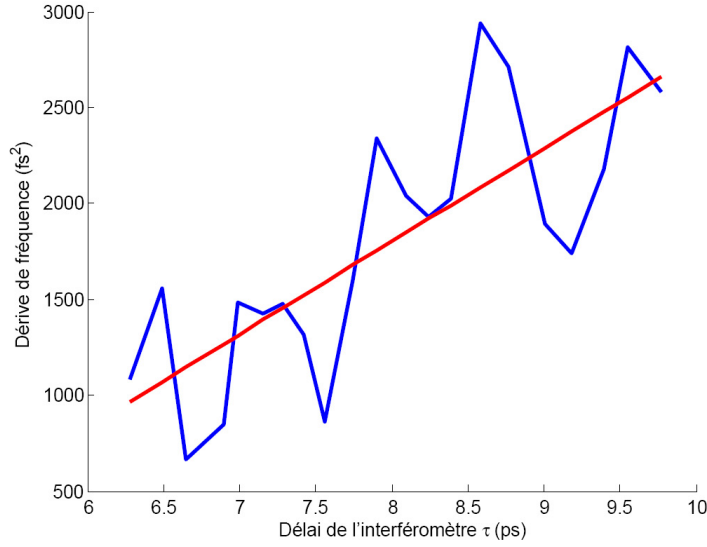


FIGURE 3.7 – Mesure de l’erreur quadratique du spectromètre : ajustement par une fonction linéaire de l’évolution de $\phi^{(2)}$ mesuré en fonction de τ . En bleu : étirement de l’impulsion mesuré en fonction du délai τ . En rouge : ajustement de cette courbe par une fonction affine.

tion théorique à la résolution du spectromètre près qui est de 1 cm^{-1} (donnée constructeur). L’erreur relative sur la position des raies est donc strictement inférieure à :

$$\frac{\omega}{\Delta\omega} < 0.8\% \quad (3.34)$$

En conclusion, l’erreur quadratique résiduelle du spectromètre a été mesurée et directement compensé dans la fonction de calibration du spectromètre. A l’issue de ce travail, nous disposons d’un outil fiable pour caractériser les façonneurs et réaliser des expériences de spectroscopie.

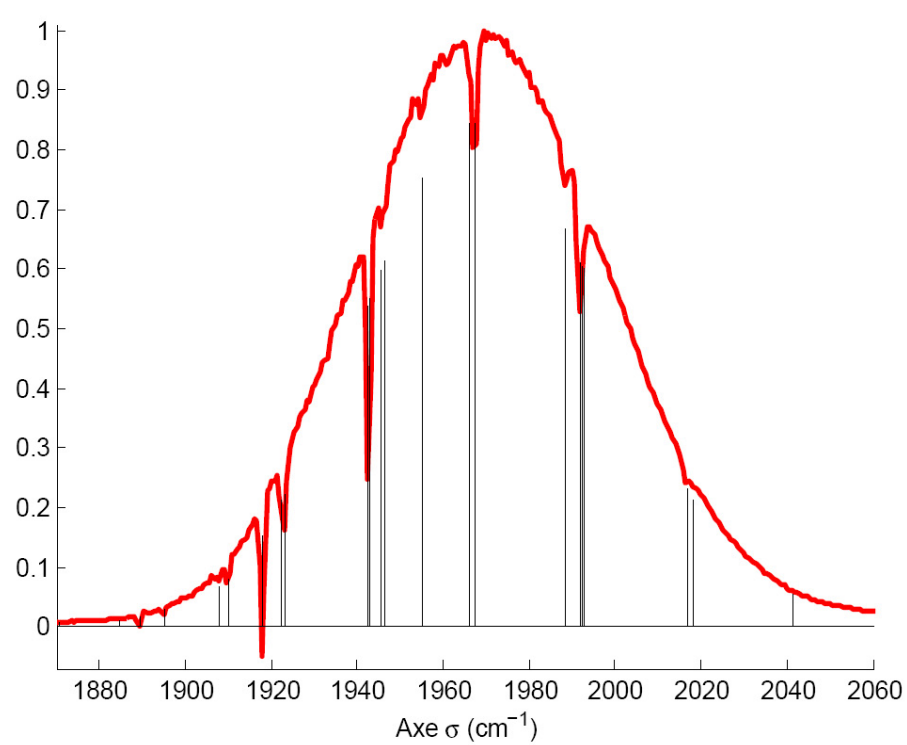


FIGURE 3.8 – La calibration est assurée au point 1992 cm^{-1} où se trouve une raie d'absorption de l'eau. A la résolution du spectromètre CPU près, toutes les raies visibles apparaissent aux positions théoriques.

Chapitre 4

Façonnage dans le moyen infrarouge

L'objet de ce chapitre est la caractérisation expérimentale de nouvelles architectures de façonneurs linéaires programmables fonctionnant dans le moyen-infrarouge et produits par la société FASTLITE [137]. Ces dispositifs seront appelés AOPDF (Filtre Dispersif Acousto-Optique Programmable) dans toute la suite. Deux types d'AOPDF fonctionnant dans le moyen infrarouge ont été étudiés, dont l'un est caractérisé par une excellente résolution spectrale et une efficacité de diffraction en large bande spectrale faible, et le deuxième privilégie une très bonne efficacité de diffraction en bande spectrale large, au détriment de la résolution spectrale. Comme les caractéristiques recherchées sont une résolution spectrale sensiblement inférieure à 25cm^{-1} (distance entre deux niveaux d'énergie du HbCO), et une efficacité de diffraction maximale en large bande spectrale (de l'ordre de 300 nm), afin de contrôler l'ascension vibrationnelle dans la protéine HbCO, nous ne présenterons dans ce chapitre que les résultats relatifs à la seconde architecture d'AOPDF dans le moyen infrarouge, que nous appellerons dans toute la suite AOPDF WB (pour « Wide Band »). La résolution spectrale, l'efficacité de diffraction, et la précision de programmation de cet AOPDF WB seront mesurées, et s'avèreront parfaitement adaptées à la mise en place d'expérience de contrôle cohérent dans la protéine HbCO.

4.1 Introduction au façonnage programmable des impulsions femtosecondes infrarouges

Un dispositif de façonnage d'impulsion est un appareil capable d'agir sur la phase et/ou l'amplitude spectrale d'une impulsion. A ce titre, des combinaisons

d'optiques passives peuvent constituer des dispositifs de façonnage d'impulsions intéressants, c'est-à-dire imposant à une impulsion incidente un profil d'intensité et/ou de phase spectrale souhaité[99]. En particulier, les compresseurs à réseau inventés en 1969 [138] et les compresseurs à prisme [39], qui datent de 1984, sont des façonneurs d'impulsions historiquement utilisés dans le domaine des longueurs d'onde visible pour ajouter une phase spectrale quadratique à l'impulsion incidente, ce qui équivaut à comprimer ou à allonger celle-ci dans le domaine temporel. Par ailleurs, un objectif majeur du façonnage d'impulsions est le contrôle cohérent, c'est-à-dire la recherche de formes d'impulsions adaptées pour réaliser une expérience spécifique. Par exemple, un simple bloc de CaF_2 , en introduisant une phase spectrale quadratique négative, constitue un dispositif de mise en forme d'impulsions dans le moyen infrarouge qui améliore l'ascension vibrationnelle dans HbCO en se plaçant dans les conditions d'un transfert adiabatique rapide [143]. Un autre exemple provient de la microscopie non-linéaire dans le domaine visible : l'utilisation d'une paire de prismes judicieusement positionnés programme un terme de phase spectrale cubique, ce qui permet de détecter les signaux issus de plusieurs marqueurs [83].

Cependant, un objectif majeur des expériences de contrôle cohérent est la possibilité de mettre en oeuvre le contrôle optimal [44], c'est-à-dire la recherche d'une forme d'impulsion optimale pour une expérience donnée. Ceci n'est en général pas possible avec de simples combinaisons d'optiques comme les compresseurs à prisme ou à réseaux vu ci-dessus, car elles ne fournissent pas assez de degrés de liberté. Il faut donc faire appel à des façonneurs dits programmables, où le profil de l'impulsion est codé point par point dans le domaine spectral. Dans le moyen-infrarouge, deux architectures de façonneurs programmables existent à l'heure actuelle, et ces deux architectures utilisent l'interaction acousto-optique de manières très différentes. Nous donnerons donc en premier lieu quelques éléments de compréhension de l'interaction acousto-optique afin de cerner les différences entre les façonneurs dans le moyen-infrarouge. Nous allons ensuite présenter le formalisme général des façonneurs linéaires, dont certaines grandeurs sont extraites qui caractérisent le comportement expérimental du dispositif. Ensuite, la première des architectures de façonneur, qui consiste en l'utilisation d'une ligne 4f dans laquelle est inséré un masque de phase qui programme une impulsion de sortie. Puis nous présenterons la technologie des filtres acousto-optiques dispersifs programmables (AOPDF).

4.1.1 Le façonneur linéaire programmable

Définition

Les dispositifs de façonnage programmable étudiés sont linéaires en champ, stationnaires (on dit aussi invariant par translation dans le temps) et passifs (au sens où ils n'apportent pas d'énergie). En conséquence, ceux-ci sont entièrement caractérisés par une fonction de réponse percussionnelle $R(t)$ dans le domaine temporel [99] :

$$\mathcal{E}_{out}(t) = \left[R \otimes \mathcal{E}_{in} \right](t) \quad (4.1)$$

De manière équivalente on définit la fonction de transfert complexe $R(\omega)$ telle que :

$$\mathcal{E}_{out}(\omega) = R(\omega) \cdot \mathcal{E}_{in}(\omega) \quad (4.2)$$

Où $R(\omega) = \mathcal{F}R(t)$.

Dans tous les cas que nous allons étudier, les façonneurs programmables permettent de contrôler point par point la fonction réponse dans le domaine spectral. Ainsi, on définit l'ouverture temporelle d'un façonneur par le support ΔT de sa réponse percussionnelle, ce qui définit sa résolution spectrale par $\frac{2\pi}{T}$.

Caractérisation expérimentale d'un façonneur

De manière générale, on juge de la qualité d'un façonneur linéaire programmable en examinant plusieurs aspects. Les différents façonneurs peuvent présenter des qualités différentes et sont ainsi plus ou moins adaptés aux expériences envisagées. Ces aspects sont principalement :

- le rendement en énergie. En effet, ces filtres sont passifs. Or, pour certaines applications, il est essentiel de garder le plus d'énergie possible. Ce rendement, qui est le maximum de la fonction $|R(\omega)|^2$, est appelé efficacité de diffraction dans le cas des façonneurs à base de dispositifs acousto-optiques que nous rencontrerons plus tard.
- la résolution spectrale, ou, de manière équivalente, la fenêtre temporelle.
- l'exactitude du façonnage. Cette grandeur très importante s'obtient en calculant l'erreur quadratique entre le champ façonné et le champ programmé. Il peut être utile de dissocier exactitude en phase et exactitude en amplitude, selon les applications.
- la fréquence de rafraichissement : on appelle fréquence de rafraichissement la fréquence maximale de commutation entre deux façonnages. Dans certains cas, cette grandeur est loin d'être négligeable.
- la facilité d'installation. A chaque type de façonneur est associé un encombrement et un protocole de calibration.

- les façonneurs introduisent tous des effets spatio-temporels [99], qui traduisent qu’une fonction de transfert $R(\omega)$ agit également sur le front d’onde (spatial) de l’impulsion façonnée. Ces effets spatio-temporels ont des origines différentes selon les façonneurs et sont plus ou moins faciles à compenser.

4.1.2 Introduction aux dispositifs acousto-optiques

Les deux types de façonneurs programmables existant aujourd’hui dans la gamme du moyen-infrarouge ont en commun d’utiliser la diffraction acousto-optique, mais dans des configurations très différentes. Quelques éléments simples à propos de la diffraction acousto-optique seront introduits car ils permettent de cerner rapidement les enjeux de chacune des technologies.

Régimes d’interaction

Effet physique Tout d’abord, rappelons quelques éléments concernant l’interaction acousto-optique dans un cristal approprié. Dans un cristal photo-élastique, une onde mécanique provoque localement une déformation du réseau cristallin. Dans le cadre des filtres linéaires programmables, on se place dans un domaine de puissance acoustique telle que cette déformation est linéaire en amplitude acoustique [23, 155, 108]. Par ailleurs, la vitesse acoustique étant lente devant la vitesse de la lumière, cette déformation est stationnaire du point de vue de l’optique. Comme le cristal est photo-élastique, la déformation du réseau cristallin induit une perturbation diélectrique locale $\delta\epsilon(\vec{r})$ de l’indice du milieu, qui est alors linéaire en champ acoustique. Par ailleurs, plus tard, nous nous placerons dans un cristal anisotrope, et il est plus commode d’exprimer le problème en une perturbation $\delta\eta(\vec{r})$ du tenseur d’imperméabilité du milieu (défini tel que $\epsilon\eta = I$).

Soit une onde acoustique plane et monochromatique, de fréquence Ω et de vecteur d’onde $\vec{K}$, et une onde optique monochromatique plane incidente $\omega_i, \vec{k}_i$. En chaque point du cristal, un champ diffracté monochromatique est créé, qui vérifie :

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}_i \quad (4.3)$$

$$\omega = \Omega + \omega_i \quad (4.4)$$

Au cours de la propagation dans le cristal, l’interaction peut cascader plusieurs diffractions linéaires en acoustique, créant plusieurs champs diffractés appelés

modes de diffraction, de vecteurs de propagation $\vec{k}_m$ [23] :

$$\vec{k}_m = m\vec{K} + \vec{k}_i \quad (4.5)$$

$$\omega_m = m\Omega + \omega_i \quad (4.6)$$

Ces modes ne proviennent pas de non-linéarité acoustique mais bien de plusieurs diffractions linéaires successives. Chaque mode se propage dans le cristal, obéissant à l'équation de propagation optique. Comme en optique non-linéaire, l'efficacité de la construction cohérente de chaque mode diffracté est donc liée à un terme de désaccord de phase $\Delta\vec{k}_m = \vec{k}_m - m\vec{K} - \vec{k}_i$. Dans le cas général, la résolution mathématique de l'équation de propagation des modes diffractés n'a pas d'expression analytique. La résolution de ces équations dans le cas particulier d'ondes planes, monochromatiques, et se propageant dans des milieux isotropes a cependant mené à la définition d'un certain nombre de régimes de diffraction [75, 23].

Régime de diffraction des dispositifs acousto-optiques En premier lieu, on définit une longueur caractéristique, qui vaut $L_0 = \frac{n\Lambda^2}{\lambda}$, où Λ est la longueur d'onde de l'onde acoustique, et λ celle du champ diffracté. Une classification simple du régime de diffraction acousto-optique est établie en comparant la longueur d'interaction acousto-optique L avec cette longueur de cohérence.

On introduit alors le paramètre Q défini comme [75, 155, 34, 99] :

$$Q = \frac{2\pi\lambda L}{\Lambda^2} \quad (4.7)$$

Où L est la longueur durant laquelle a lieu le recouvrement des champs acoustiques et optiques. Ceci permet de distinguer deux comportements asymptotiques :

- si $Q \ll 4\pi$, le modulateur opère dans le régime de diffraction de Raman-Nath. Alors un grand nombre de mode diffracté ont une amplitude non nulle. La résolution spectrale est alors maximale [34], mais l'intensité dans chaque mode diffracté est faible.
- si $Q \gg 4\pi$, le modulateur opère dans le régime de diffraction de Bragg. La diffraction n'est alors efficace que dans le premier mode.

Ces deux régimes de diffraction ont été distingués dans le cas de milieux isotropes. Dans le cas de milieux anisotropes, une seconde origine au déphasage des modes diffractés est ajoutée, qui provient de la variation de l'indice selon la direction de propagation et la polarisation. Cependant, il a été numériquement prouvé que le régime de diffraction de Bragg, monomode, reste valable dans un cristal biréfringent optique à condition que la longueur d'interaction soit

suffisamment élevée [84].

Géométries d'interaction Dans le régime de Bragg, la diffraction est mono-mode. Dans un cristal isotrope, on définit l'angle de Bragg comme l'angle entre les vecteurs d'onde des impulsions incidentes et diffractées, et qui s'écrit :

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda}{2n\Lambda} \quad (4.8)$$

Sa définition dans un cristal anisotrope est analogue mais l'expression en est plus compliquée [155, 72].

Le profil spatial du champ acoustique détermine le profil spatial et temporel d'une impulsion diffractée. Au sein du régime de Bragg, deux géométries mènent à une simplification des calculs acousto-optiques. On distingue donc la géométrie transverse, où les plans d'onde optique et acoustique sont perpendiculaires, et la géométrie d'interaction colinéaire [155], comme l'illustre la figure 4.1. La

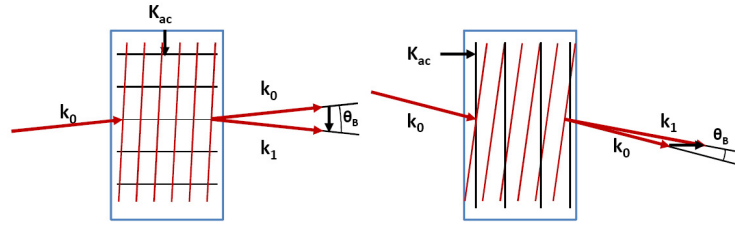


FIGURE 4.1 – Géométries d'interaction usuelles. A gauche : géométrie d'interaction transverse, où les vecteurs d'onde acoustique et optique sont environ orthogonaux. A droite, géométrie dite « colinéaire », où tous les vecteurs d'onde sont presque colinéaires.

majorité des dispositifs acousto-optiques fonctionnent en géométrie transverse. La spécificité du façonneur que nous allons étudier vient justement de ce que la géométrie d'interaction utilisée est la géométrie colinéaire.

Un façonneur linéaire en optique Dans toute la suite, comme $\Omega \ll \omega_i$, on écrira $\omega_1 = \omega_i = \omega$. Le champ diffracté devient à la sortie d'un dispositif acousto-optique [34, 136] :

$$\mathcal{E}_d(\omega) = \mathcal{E}_i(\omega) \cdot R(\omega) \quad (4.9)$$

Quelle que soit la géométrie d'interaction, il s'agit, en chaque point du cristal, d'un processus linéaire en champ optique : les dispositifs acousto-optiques sont des filtres linéaires en optique. L'essentiel de la difficulté est en fait de déterminer

analytiquement la fonction de transfert $R(\omega)$ en fonction de l'impulsion acoustique.

En conclusion, les dispositifs acousto-optique fonctionnent majoritairement en régime de diffraction de Bragg : l'interaction acousto-optique est alors responsable d'une unique impulsion diffractée avec un bon rendement. En outre, l'interaction acousto-optique a généralement lieu en géométrie transverse ou collinéaire, pour lesquelles il est plus aisé de calculer analytiquement la fonction de transfert en fonction de l'impulsion acoustique.

La construction d'un dispositif acousto-optique

L'efficacité locale d'un mélange acousto-optique est paramétré par les éléments du tenseur d'imperméabilité $\delta\eta$, qu'on appelle les coefficients photo-élastiques, et qui dépendent de la nature du cristal. En conséquence, un cristal propice à la construction d'un dispositif acousto-optique doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- avoir un fort coefficient photo-élastique
- être transparent dans le domaine de longueur d'onde des impulsions optiques
- avoir un seuil de dommage élevé
- avoir une vitesse de propagation acoustique lente afin d'augmenter la densité de puissance acoustique et ainsi l'efficacité de diffraction

Par ailleurs, de manière tout à fait générale, un dispositif acousto-optique programmable contient [34] :

- un générateur d'onde radio (RF)
- un transducteur piézoélectrique chargé de convertir l'onde RF électrique en onde mécanique
- un cristal photo-élastique

Dans certains cas, comme pour les façonneurs que nous rencontrerons plus tard, il est nécessaire d'ajouter d'autres composants. De plus, lorsque le dispositif acousto-optique comprend un générateur d'impulsions RF arbitraires placé en géométrie d'interaction transverse, le dispositif acousto-optique est appelé modulateur acousto-optique (AOM). Les capacités de façonnage linéaire programmable par un AOM placé dans une ligne 4f ont été démontrées expérimentalement pour la première fois dans le domaine visible en 1996 [59]. Un AOM fonctionnant dans le moyen-infrarouge a été construit par Zanni en 2006 [122]. Celui-ci emploie un cristal de Germanium (Ge), qui est transparent dans le moyen-infrarouge dont nous allons présenter quelques spécificités. Dans toute la suite, ce dispositif acousto-optique sera appelé Ge-AOM. Dans la suite de cette section, nous allons présenter les deux technologies de façonnage programmable

dans le moyen-infrarouge. La première des technologies est la transposition d’une technologie existante dans le domaine visible [34], et utilise un Ge-AOM, la seconde technologie est celle des AOPDFs dans le moyen-infrarouge.

4.1.3 Le façonnage en géométrie transverse utilisant le Ge-AOM

La première des technologies permettant un façonnage programmable utilise un Ge-AOM, inséré dans un montage optique appelé ligne à dispersion nulle ou ligne 4f [42]. Ce dispositif permet de séparer en taches images distinctes les différentes fréquences optiques d’une impulsion. Un profil de transmission complexe, appelé masque, ou encore fonction de transfert complexe du façonneur, peut alors être programmé point par point, chaque point étant associé à une fréquence. Dans le cas du façonnage dans le domaine du moyen-infrarouge, la programmation du masque est assurée par le Ge-AOM. Dans toute la suite, nous désignerons par 4f-Ge-AOM le façonneur constitué de la ligne 4f et du Ge-AOM.

Architecture du dispositif

Dans une ligne 4f, comme celle qui est représentée sur la figure 4.2, un premier réseau assure la séparation angulaire des fréquences optiques. Grâce à un montage 2f d’optique de Fourier, on réalise ensuite la transformée de Fourier spatiale de ce champ. Grâce à la dispersion angulaire, la figure d’éclairement est constituée de taches images distinctes dont chacune est associée à une fréquence optique. Ceci offre la possibilité de programmer point par point une fonction de transmission complexe. Après ce dernier, on effectue l’opération inverse (transformée de Fourier inverse selon k avec un deuxième montage 2f, puis diffraction d’ordre opposé avec un deuxième réseau), pour obtenir l’impulsion façonnée.

Dans un façonneur programmable utilisant une ligne 4f, la programmation de l’impulsion façonnée a donc lieu en programmant une transmission complexe $M(X)$, où X repère l’abscisse d’un point dans le plan de Fourier de la ligne 4f. Nous pouvons noter que, dans le domaine visible, de nombreuses techniques existent pour construire $M(X)$ [99, 82]. Dans le moyen-infrarouge, l’insertion du Ge-AOM, qui doit respecter l’angle de diffraction de Bragg entre impulsion incidente et diffractée, (qui vaut 2° [122]) impose une première contrainte pour insérer le modulateur acousto-optique dans le montage 4f (cf Figure 4.3). Le Ge-AOM présente les caractéristiques techniques suivantes [122] :

- $\nu_{ac} = \frac{v_{ac}}{\Lambda} = 75 \text{ MHz}$
- $v_{ac} = 5500 \text{ m.s}^{-1}$
- épaisseur $L = 1 \text{ cm}$

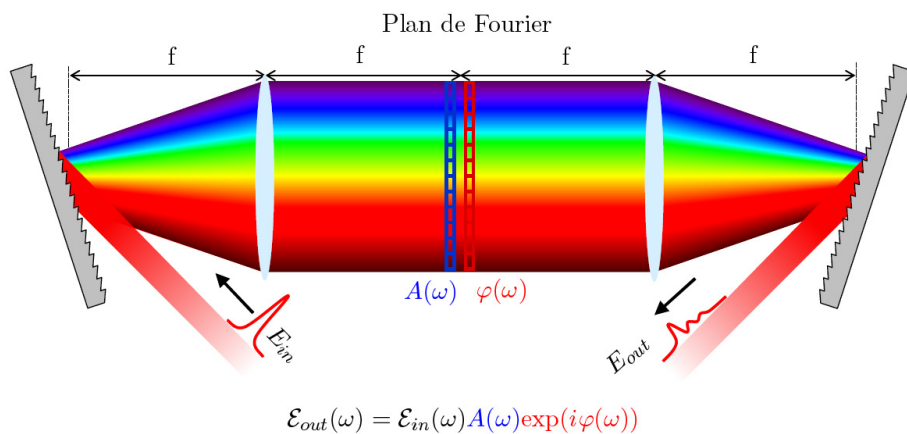


FIGURE 4.2 – Dispositif d'un façonneur avec une ligne 4f : un réseau suivi d'un montage 2f image chaque fréquence optique en taches images distinctes dans le plan de Fourier, où est placé un masque programmable $|R(\omega)|e^{i\phi(\omega)}$. Le dispositif symétrique réalise ensuite l'opération inverse (extrait de [82]).

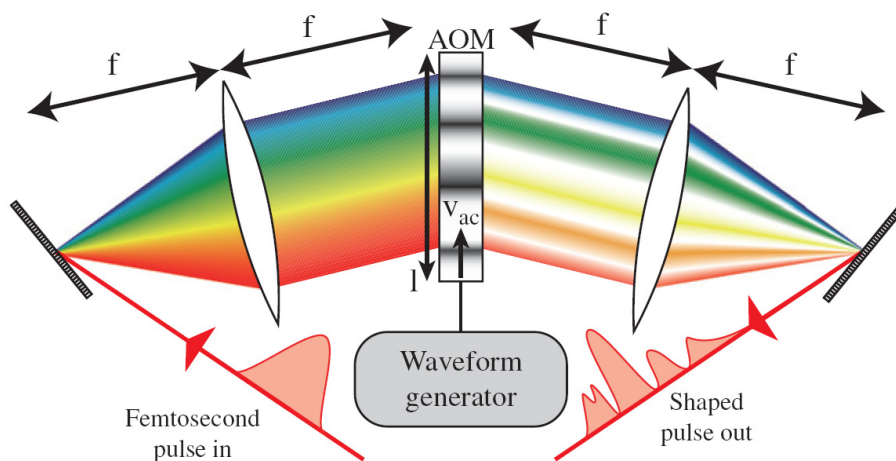


FIGURE 4.3 – Programmation de la fonction de transfert avec un Ge-AOM (extrait de [99]) : il faut incliner les deux montages d'optique de Fourier 2f afin de respecter l'angle d'incidence de Bragg du Ge-AOM.

Dans ce cas précis, $Q = 57 \approx 4(4\pi)$, ce qui signifie que le façonneur opère *a priori* dans le régime de Bragg. Par ailleurs, la dimension du cristal est de 5.5x1 cm, donc l'ouverture temporelle est de 10 μ s pour la programmation de l'onde acoustique.

Caractéristiques techniques du 4f-Ge-AOM

La mesure de la largeur à mi-hauteur du spectre diffracté en régime acoustique monochromatique (aussi appelé régime de déflexion), la résolution spectrale en intensité est mesurée et vaut 1.65 cm^{-1} (soit 5 nm[128]). La résolution spectrale en champ vaut la largeur à mi-hauteur de l'amplitude du champ diffracté soit :

$$\delta\sigma_{\frac{1}{2},\mathcal{E}} = \sqrt{2}\delta\sigma_{\frac{1}{2},I} = 2.33\text{cm}^{-1} \quad (4.10)$$

En définitive, l'ouverture temporelle vaut alors $T = \frac{1}{\delta\nu_{\frac{1}{2},\mathcal{E}}} = 14.3$ ps. Par ailleurs, une efficacité de diffraction de 30 à 40% pour le montage total a été mesurée (incluant les pertes de la ligne 4f) [126]. Cette efficacité de diffraction est uniforme sur tout le spectre. La résolution spectrale et l'efficacité de diffraction de ce façonneur linéaire programmable sont donc excellents et ont en particulier pu donner lieu à des expériences de contrôle cohérent [128] ou de spectroscopie bidimensionnelle de bonne qualité et une bonne résolution spectrale [123].

Limitations du façonneur Ge-AOM

L'utilisation d'une ligne à dispersion nulle implique une certaine complexité du dispositif qui affecte le façonnage, en particulier dans le cas où on utilise un Ge-AOM. De manière générale, la ligne 4f est un dispositif qui associe à chaque fréquence optique une position X dans le plan de Fourier. En chacun des points X du plan de Fourier, le champ incident, de longueur d'onde centrale λ_0 , s'écrit :

$$\mathcal{E}(X, \omega) = g(X - \alpha_0\omega)\mathcal{E}(\omega) \quad (4.11)$$

Où α_0 est un coefficient de grandissement de la ligne 2f, qui vaut : [34, 99] :

$$\alpha_0 \propto f\lambda_0^2 \quad (4.12)$$

Où f est la focale de la lentille de la ligne 2f et Δx_i la taille transverse du faisceau dans l'hypothèse où ce dernier est gaussien. Pour une impulsion gaussienne (dans la dimension spatiale) en entrée, la fonction d'étalement d'une fréquence optique

$g(X)$ s'écrit [99] :

$$g(X) = e^{-2 \log 2 \frac{X}{\Delta x_0}}^2 \quad (4.13)$$

$$\Delta X_0 \propto \frac{f \lambda_0}{\Delta x_i} \quad (4.14)$$

Δx_0 est la largeur à mi-hauteur de la tache de focalisation optique, qui vaut $\Delta x_0 = 250 \mu\text{m}$ dans le cas du façonneur Ge-AOM. La fonction d'étalement optique est ainsi plus de deux fois plus grande que la fonction d'étalement acoustique qui vaut environ $110 \mu\text{m}$, et elle limite donc la résolution spectrale du façonneur, à bande spectrale de façonnage fixée. La résolution spectrale d'une ligne 4f s'écrit [99] :

$$\delta\omega \propto \frac{1}{\lambda_0 \Delta x_i} \quad (4.15)$$

Comme le suggère l'expression de la résolution de la ligne 4f, une solution serait donc d'agrandir la taille du faisceau Δx_i en entrée pour augmenter la résolution spectrale en adaptant la taille de la fonction d'étalement à $220 \mu\text{m}$, soit deux fois la fonction d'étalement acoustique (sans changer le grandissement) [122]. En réalité, l'utilisation d'un Ge-AOM en tant que masque de phase introduit plusieurs limitations qui nuisent à la qualité du faisceau diffracté.

D'après la relation d'accord de phase de Bragg, le vecteur de propagation $\vec{k}_1$ d'une fréquence ω_1 incidente est déviée par un vecteur d'onde $\vec{K}_1(\omega)$ dont la norme dépend de la fréquence optique. Comme la géométrie d'interaction est transverse, cette déviation s'écrit $\frac{\lambda}{\Lambda}$ où Λ est la longueur d'onde acoustique qui réalise l'accord de phase (on est dans le cas d'angles petits). Pour la longueur d'onde centrale, la déviation vaut 3.92° , pour des valeurs de $\Lambda = \frac{v_{ac}}{\nu_{ac}} = 73 \mu\text{m}$ et $\lambda = 5 \mu\text{m}$. Toutefois, la déviation angulaire n'est pas constante en longueur d'onde diffractée, ce qui est représenté dans la figure 4.4, ce qui est responsable d'une ouverture angulaire non négligeable du faisceau diffracté. Par exemple, pour une pulsation optique de 400 ps^{-1} (soit une bande spectrale de 20 ps^{-1}), la longueur d'onde acoustique vaut $69.6 \mu\text{m}$ et la longueur d'onde optique vaut $4.7 \mu\text{m}$, et la déviation angulaire vaut 3.86° . L'augmentation de la bande spectrale façonnée s'augmente donc d'une dispersion angulaire du faisceau de l'ordre de 0.05° , ce qui nuit à la qualité du faisceau diffracté.

Par ailleurs, une impulsion diffractée, pour une fréquence quelconque, se propage selon un angle dévié d'environ 4° par rapport à l'impulsion incidente. Or l'efficacité de diffraction et la résolution spectrale, pour chaque fréquence optique, augmentent avec la longueur de couplage, et il faut donc maintenir une longueur maximale de recouvrement entre la tache de focalisation associée à la fréquence ω , et le réseau de Bragg qui est localement à la fréquence vérifiant l'accord de phase pour la fréquence ω . Comme l'impulsion diffractée se pro-

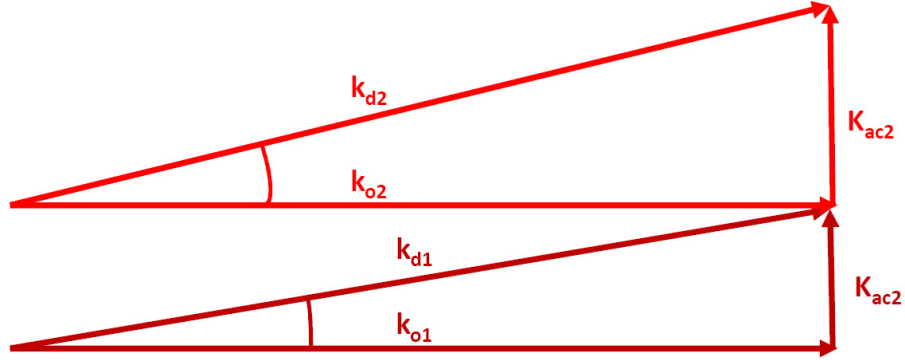


FIGURE 4.4 – Illustration de la dispersion angulaire du faisceau diffracté. En géométrie d'interaction transverse, la déviation du vecteur d'onde diffracté est dépendante de la fréquence optique diffractée.

page selon une direction déviée de 4° , il faut définir une tache de focalisation effective w_{eff} qui est la surface réelle « consommée » par une fréquence optique lors de la traversée du cristal de Germanium. Cette tache de focalisation effective détermine en réalité le nombre de points de programmations acoustiques indépendants.

Ces défauts principaux sont représentés sur la figure 4.5, extraite de [99].

Effets spatio-temporels D'autre part, le champ façonné $\mathcal{E}(x, \omega)$ est la transformée de Fourier inverse du champ $\mathcal{E}(X, \omega)$. Comme le profil de l'impulsion incidente $\mathcal{E}(X, \omega)$ est modulé par le masque de phase $M(X)$ dans l'espace des fréquences ω *via* celui des vecteurs d'onde, l'image de ce masque par transformée spatiale de Fourier façonne également le profil spatial de l'impulsion façonnée. Cet effet est appelé couplage spatio-temporel et a été étudié en détail au cours de travaux précédents [149][98, 82]. En particulier, la programmation d'une phase spectrale linéaire implique un décalage transverse du faisceau. Par ailleurs la programmation d'une phase spectrale quadratique s'accompagne en général d'un étirement du profil spatial de l'impulsion [98].

En conclusion, le 4f-Ge-AOM est un façonneur linéaire programmable de très bonne qualité, pour ce qui concerne la résolution spectrale et l'efficacité de diffraction. Toutefois, le dispositif expérimental reste toutefois compliqué et l'utilisation du faisceau diffracté est rendue délicate à cause d'effets spatio-temporels nombreux, et en particulier à cause d'une dispersion angulaire du faisceau non négligeable.

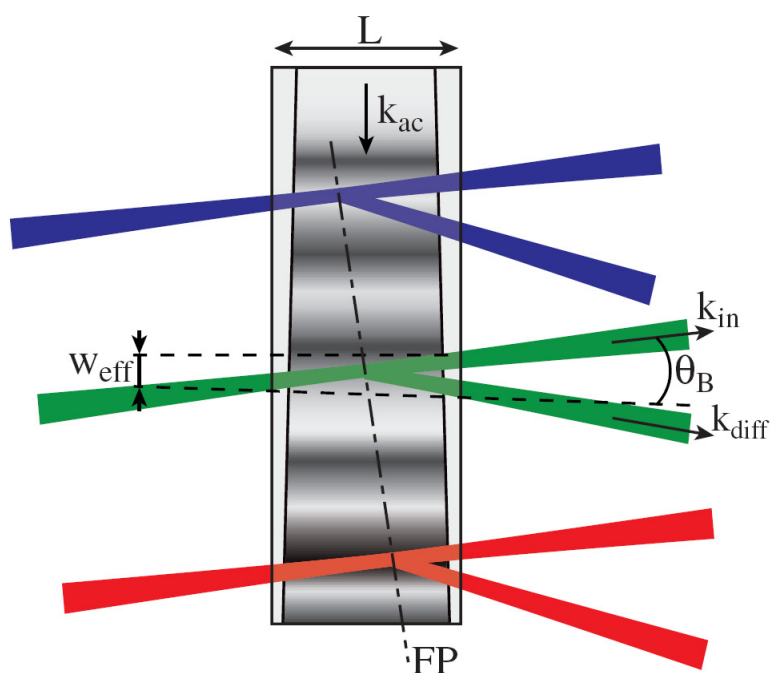


FIGURE 4.5 – Illustration des défauts du façonneur Ge-AOM-4f. (PF) désigne le plan de Fourier de la ligne 4f, k_{ac} le vecteur d'onde acoustique. (extrait de [99]). En couleurs sont représentées trois taches de focalisation ainsi que les impulsions diffractées associées à trois longueurs d'onde différentes. La longueur d'onde du réseau acoustique doit être de la taille de la tache de focalisation effective w_{eff} , qui tient compte des élargissements dus à la déflexion du faisceau et à la propagation de faisceaux gaussiens.

4.1.4 Introduction aux AOPDF

Bref historique des AOPDF

Les AOPDF, aussi commercialisés sous le nom de Dazzler par la société FASTLITE, constituent une classe de façonneurs d'impulsions ultrabrèves linéaires programmables fondés sur l'interaction acousto-optique en régime de Bragg et en géométrie colinéaire. Une des particularités des AOPDF est d'utiliser des cristaux fortement biréfringents en optique et en acoustique. La perturbation du tenseur diélectrique est alors équivalente à une rotation des axes propres ordinaire et extraordinaire du cristal. Et, en chaque point, la diffraction acousto-optique couple l'impulsion incidente, qui est polarisée selon l'axe ordinaire du cristal, à l'impulsion diffractée, qui est polarisée selon l'axe extraordinaire du cristal. Aussi, dans toute la suite, nous désignerons par $\mathcal{E}_e$ l'impulsion diffractée, polarisée selon l'axe extraordinaire, et par $\mathcal{E}_o$ l'impulsion incidente, polarisée selon l'axe ordinaire du cristal.

Dans les AOPDF en général, la longueur de recouvrement des impulsion acoustiques et optiques garantit que la diffraction s'effectue rigoureusement dans le régime de Bragg. Pour l'AOPDF que nous allons étudier, par exemple, une application numérique donne une valeur $Q = 340$.¹

Partant de la condition d'accord de phase de Bragg, la relation d'accord de phase s'écrit :

$$\vec{k}_e = \vec{K} + \vec{k}_o \quad (4.16)$$

$$\omega_e \approx \omega_o \quad (4.17)$$

A titre d'exemple, et anticipant sur la suite, nous pouvons effectuer une application numérique. L'AOPDF que nous utiliserons principalement utilisera une fréquence centrale de $F \approx 10$ MHz pour diffracter une impulsion incidente de fréquence centrale $\nu_i = 60$ THz, ce qui implique que $\frac{\nu_d - \nu_i}{\nu_i} = 1.7 \times 10^{-7}$. La relation d'accord de phase impose alors :

$$\mathcal{E}_e(\omega) \propto \mathcal{E}_{ac}(\Omega) \mathcal{E}_o(\omega) \quad (4.18)$$

Introduisant la grandeur $\alpha(\omega) = \frac{\Omega}{\omega}$, égale au rapport entre les fréquences optiques et acoustiques vérifiant l'accord de phase, on écrit [136] :

$$\mathcal{E}_e(\omega) \propto \mathcal{E}_o(\omega) \cdot \mathcal{E}_{ac}(\alpha(\omega)\omega) \quad (4.19)$$

1. Pour ce calcul, la vitesse acoustique vaut $v = 430 \text{ m.s}^{-1}$ (correspondant à un angle $\theta_a = 14^\circ$), la fréquence acoustique vaut 10 MHz, la longueur de mélange vaut 2 cm et la longueur d'onde optique vaut $5 \mu\text{m}$.

Le coefficient $\alpha(\omega)$, appelé ratio acousto-optique, est caractéristique de l'architecture d'un AOPDF. Ce coefficient s'écrit aussi $\alpha(\omega) = \frac{\Delta n(\omega)v}{c}$ [136], où $\Delta n(\omega)$ est la différence des indices entre les polarisations ordinaires et extraordinaires, et v est la vitesse acoustique. Dans le cas de matériaux possédant une dispersion différentielle négligeable comme le calomel, ce coefficient est indépendant de la fréquence, et est simplement noté α . Cette relation définit un filtre linéaire dont la fonction de transfert est programmable, et $R(\omega) \propto \mathcal{E}_{ac}(\omega)$. Elle reste toutefois une approximation qui ne permet pas de quantifier l'efficacité de diffraction et la résolution spectrale du façonneur. Aussi est-il nécessaire d'examiner plus en détail l'interaction acousto-optique afin de mieux calculer la fonction de transfert du façonneur, ce qui sera le sujet de la prochaine partie.

A l'origine, les AOPDF furent utilisés dans le domaine visible pour compenser l'allongement temporel des impulsions dans les cavités laser dans le domaine visible dû à la dispersion d'indice [136]. En effet, si l'impulsion acoustique est fortement étirée, sa fréquence instantanée évolue lentement de façon linéaire selon la position z dans le cristal. Si l'étirement acoustique est grand, et en supposant que l'amplitude acoustique est constante, l'impulsion acoustique programmée s'écrit :

$$\mathcal{E}_{ac}(t_{RF}) \propto e^{-i \frac{t_{RF}^2}{2\phi_{ac}^{(2)}}} \quad (4.20)$$

Où nous avons écrit l'impulsion acoustique dans le référentiel tournant de pulsation centrale Ω_{ac} , qui vérifie $\alpha\Omega_{ac} = \omega_0$ où ω_0 est la fréquence diffractée centrale. En écrivant que le profil de l'impulsion acoustique en un point Z correspond au profil temporel échantillonné au point $Z = v \times T_{RF}$ [34] (car l'impulsion acoustique est considérée stationnaire durant le mélange), et en effectuant le développement limité de la phase temporelle au voisinage de T_{RF} , c'est-à-dire en $(t_{RF} - T_{RF}) = \frac{z-Z}{v}$, le champ se réécrit :

$$\mathcal{E}_{ac}(t_{RF}) \propto e^{-i(t_{RF}-T_{RF})\frac{T}{\phi_{ac}^{(2)}}} \quad (4.21)$$

$$\mathcal{E}_{ac}(z) \propto e^{-i(z-Z)\frac{Z}{v^2\phi_{ac}^{(2)}}} \quad (4.22)$$

Nous avons donc, au voisinage de Z , un réseau de vecteur d'onde $K = \frac{Z}{v^2\phi_{ac}^{(2)}}$. Alors, à l'accord de phase pour une fréquence ω optique et si l'on néglige le désalignement léger des vecteurs de propagation, il vient la relation :

$$k_e(\omega) - k_o(\omega) = \frac{\Delta n(\omega)\omega}{c} = \frac{Z}{v^2\phi_{ac}^{(2)}} \quad (4.23)$$

Comme $\alpha = \frac{\Delta n(\omega)v}{c}$, il vient immédiatement que l'accord de phase est réalisé,

pour la fréquence ω , au voisinage du point Z tel que :

$$Z = \alpha\omega\phi_{ac}^{(2)}v \quad (4.24)$$

On peut alors associer à chaque fréquence optique ω une position $z(\omega)$ où l'accord de phase est vérifié et au voisinage de laquelle l'essentiel de la diffraction a lieu. Comme les indices ordinaire et extraordinaires sont très différents, cela revient à programmer un délai de groupe pour chaque fréquence optique de l'impulsion diffractée, ce qui s'écrit [145] :

$$\tau_g(\omega) = z(\omega)n_{o,g}(\omega) + (L_c - z(\omega))n_{e,g}(\omega) \quad (4.25)$$

Où L_c est la longueur durant laquelle a lieu le couplage acousto-optique. En particulier, si l'impulsion incidente est étirée, il est alors possible de programmer un étirement opposé. L'AOPDF compense la dispersion de vitesse de groupe de l'impulsion incidente, et permet ainsi d'obtenir en sortie une impulsion diffractée limitée par transformée de Fourier. Ce régime historique de fonctionnement des AOPDF est illustré dans la figure 4.6. Peu après, en compensant un terme de

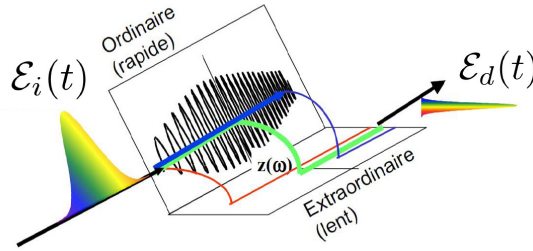


FIGURE 4.6 – Représentation schématique de la compression d'une impulsion étirée à l'aide d'un AOPDF. La dérive linéaire de fréquences programmées dans l'onde acoustique grave un profil d'indice tel que la dispersion linéaire de vitesse de groupe de l'impulsion incidente $\mathcal{E}_o(t)$ est compensée, et l'impulsion diffractée $\mathcal{E}_e(t)$ est alors limitée par transformée de Fourier (adapté de [108])

phase spectrale résiduelle d'ordre 4 [144], les capacités de façonnage linéaire des AODF ont été expérimentalement démontrés, toujours dans le domaine visible. Par ailleurs, une étude des AOPDF dans le domaine visible a été menée [72], menant à une connaissance approfondie des capacités de façonnage des AOPDFs en terme de rendement et de résolution.

Construction d'un dazzler dans le moyen-infrarouge

Comme l'interaction a lieu en régime colinéaire, il est impossible de placer le transducteur sur la face d'entrée des AOPDFs. On place alors ce dernier sur

une autre face du cristal, tel que l'onde acoustique réfléchiée par réflexion interne totale soit colinéaire avec l'impulsion optique incidente.

L'architecture des AOPDFs pour le moyen infrarouge a été proposée par Tournois [137]. Les cristaux de type Halogénure de mercure (Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 et Hg_2Cl_2) ont été choisis pour leur propriétés de transparence dans la fenêtre [3; 20] μm et leurs valeurs élevées de coefficients photo-élastiques, et de biréfringence optique et acoustique. Les AOPDF étudiés au cours de ce travail sont constitués de cristaux de calomel (Hg_2Cl_2).

De manière générale, afin de réaliser un AOPDF, il faut maîtriser la longueur du cristal L et la coupe du cristal selon des axes cristallins bien choisis. La maîtrise du processing des cristaux d'halogénures de mercure est particulièrement délicate. Pour nos cristaux cependant, les faces du cristal ne sont ni en incidence normale ni en incidence de Brewster pour les impulsions optiques, ce qui est responsable d'une perte d'efficacité de l'AOPDF non négligeable. Des avancées récentes réalisées par la société BBT ont toutefois permis d'améliorer ce processing, et devrait prochainement résoudre ces problèmes.² Par ailleurs, en raison de la réactivité du calomel aux métaux (formation d'amalgames avec le mercure), qui empêche de recourir au contact transducteur-cristal classique par couche métallique intermédiaire, on a réalisé une configuration hybride : on utilise pour intermédiaire un cristal de paratellurite, portant un transducteur classique, et pouvant être collé sur le calomel sans risque de réaction. Ce dernier est un prisme de TeO_2 , dont l'angle de déviation est configuré pour que l'onde acoustique soit injectée dans le cristal de calomel avec le bon vecteur de propagation $\vec{K}$.

Enfin, l'un des paramètres importants d'un façonneur d'impulsion est sa fréquence de rafraîchissement, c'est-à-dire la fréquence à laquelle il est possible de charger une impulsion acoustique dans le cristal. Celle-ci est limitée au mieux par la durée nécessaire à l'impulsion acoustique pour remplir le cristal. En réalité, l'évacuation de la chaleur par le cristal constitue la contrainte principale. Par construction de l'AOPDF, l'onde acoustique peut se réfléchir un grand nombre de fois avec une grande efficacité à l'intérieur du cristal, et l'énergie acoustique reste piégée et se dégage sous forme de chaleur. Pour y remédier, une solution est de coller un deuxième cristal de TeO_2 sur une face du cristal. L'onde acoustique est alors réfractée au passage de cette interface, et

2. Dans les dazzler opérant dans le domaine visible, en TeO_2 , la maîtrise de la découpe et du polissage des cristaux a permis de résoudre ces difficultés. La face d'entrée du cristal est en incidence normale pour l'impulsion incidente, et la face de sortie est en incidence normale pour l'impulsion diffractée : les deux faces ne sont donc pas tout à fait parallèles. Par ailleurs, les deux faces de ces cristaux sont traitées anti-reflet, ce qui permet de diminuer les pertes en énergie en entrée sur l'impulsion incidente, et en sortie sur l'impulsion diffractée. Au sujet des cristaux de calomel, de récents progrès ont permis de tailler les cristaux de calomel à un angle d'incidence de Brewster pour la face d'entrée. Par ailleurs, la mise au point de traitements anti-reflet est également en cours.

non plus réfléchi, ce qui permet d'évacuer une partie de l'énergie acoustique.

Enfin, la construction de l'AOPDF infrarouge impose que l'impulsion diffractée soit polarisée selon l'axe extraordinaire, ce qui signifie que la propagation de l'énergie diffractée n'est pas colinéaire à son vecteur d'onde. Dans la figure 4.7, le faisceau bleu suit alors une direction différente des faisceau acoustique gris et optique ordinaire (rouge). L'ensemble des composants de l'AOPDF dans le moyen-infrarouge sont représentés dans la figure 4.7.

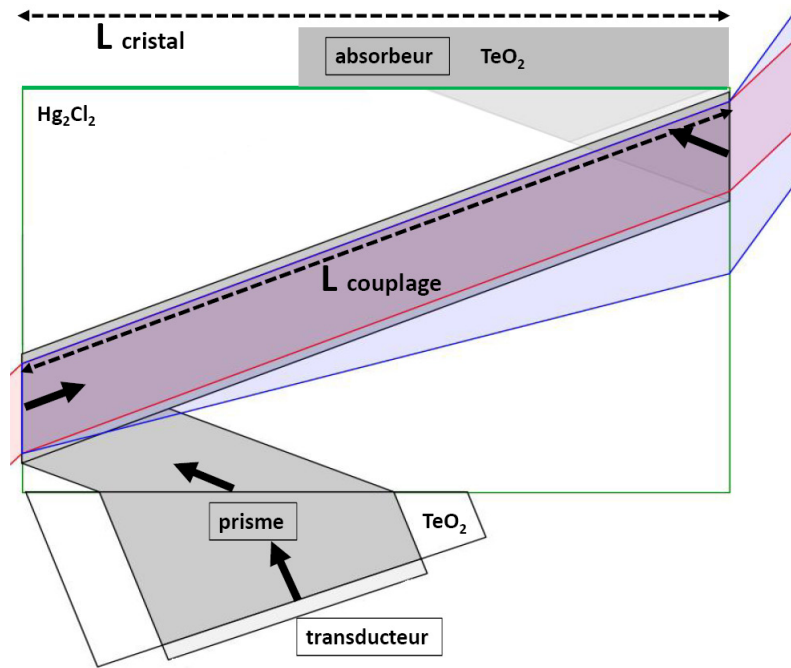


FIGURE 4.7 – Architecture de l'AOPDF principalement étudié au LOB. Un premier prisme de TeO_2 , collé au cristal de calomel de longueur L , permet d'injecter l'onde acoustique issue du transducteur avec le vecteur d'onde souhaité. Cette impulsion acoustique est totalement réfléchi et est alors co-propagante avec l'impulsion optique incidente (en rouge) le long d'une longueur de couplage L_c . En chaque point de recouvrement est créée une impulsion diffractée (en bleu) dont la direction de propagation de l'énergie est différente des autres impulsions (« walk-off » optique). A l'issue du mélange, l'onde acoustique est réfléchi puis réfractée dans le cristal absorbeur de TeO_2 .

Etat de l'art des AOPDF dans le moyen-infrarouge

La caractérisation au LOB d'un précédent prototype d'un AOPDF WB en calomel, privilégiant une bonne efficacité de diffraction en large bande spectrale, a conduit à la mesure d'une résolution spectrale en intensité de 14 cm^{-1} (pour une résolution théorique de 11 cm^{-1}), et à une efficacité de diffraction de 40%

en régime monochromatique acoustique. Par ailleurs, l'efficacité de diffraction en large bande spectrale a été mesurée à une valeur de moins de 1% pour un spectre programmé de largeur à mi-hauteur de 300 nm, centré en $4.9 \mu\text{m}$ [93]. Les principaux résultats de cette étude sont mentionnés dans la figure 4.8.

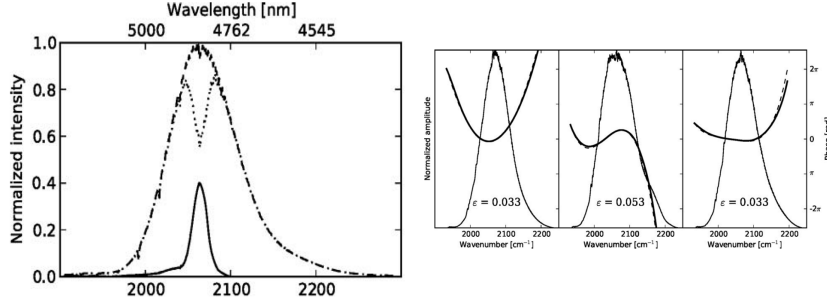


FIGURE 4.8 – Résultat expérimentaux de l'étude de l'AOPDF calomel précédent. L'efficacité de diffraction mesurée vaut 40% en régime monochromatique acoustique, et la précision du façonnage en phase spectrale, mesurée par TEASPI-
DER, est de l'ordre de 3% pour des phases polynomiales (extrait de [93])

Au cours de ce travail expérimental, un nouvel AOPDF WB dans le domaine du moyen-infrarouge a été caractérisé. La plus grande amélioration concerne l'efficacité de diffraction, qui est un paramètre critique pour l'utilisateur envisageant des expériences de contrôle cohérent dans le moyen-infrarouge. Nos mesures montrent une amélioration de plus d'un ordre de grandeur en large bande spectrale par rapport à l'efficacité de diffraction précédente, et atteindra des efficacités de diffraction de l'ordre de 30%. Par ailleurs, la précision de la programmation du façonnage, en amplitude et en phase, sera mesurée, et la résolution spectrale du dazzler sera également déterminée par une méthode originale mesurant l'ouverture temporelle de l'AOPDF : nous mesurerons ainsi une résolution spectrale de 8.3 cm^{-1} . Enfin, un dispositif de façonnage en boucle fermée a également été construit autour du dazzler, ce qui constitue un prélude à la mise en place d'expériences de contrôle cohérent à base d'algorithme d'optimisation.

4.2 Fonctionnement du Dazzler infrarouge

L'objet de cette partie est de présenter les caractéristiques théoriques du dazzler, en terme de résolution spectrale et d'efficacité de diffraction. Dans un premier temps, le processus microscopique d'interaction photo-élastique dans les AOPDF au calomel sera présenté. Puis, une équation de propagation simplifiée, en géométrie d'interaction colinéaire, sera introduite. La résolution de

cette équation dans le cas particulier d'une onde acoustique monochromatique de puissance quelconque d'une part permet de déterminer l'efficacité de diffraction et la résolution spectrale du dazzler de manière suffisante avec une fiabilité suffisante pour la plupart des applications. Cette partie permettra donc de cerner quelques paramètres importants dans la construction d'un dazzler, car ils déterminent directement l'efficacité de diffraction et la résolution spectrale.

4.2.1 Le couplage acousto-optique dans le dazzler au calomel

Au repos, le cristal de calomel est fortement biréfringent optique (uniaxe positif), et fortement biréfringent acoustique. Toutes les impulsions se propagent dans un même plan contenant l'axe optique. Celui-ci est colinéaire à un axe rapide pour l'onde acoustique, qui est l'axe $[001]$. Le deuxième axe définissant le plan dans lequel l'interaction a lieu est l'axe lent pour l'acoustique $[110]$. Un axe complétant les deux premiers pour former une base directe est l'axe $[1\bar{1}0]$ ³. Le plan de propagation des impulsions est représenté sur la figure 4.9.

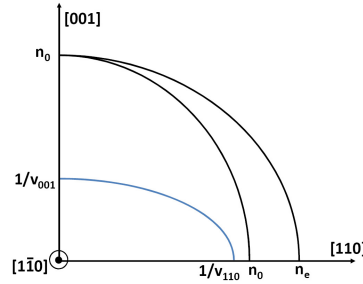


FIGURE 4.9 – Schéma du plan de propagation. Celui-ci est déterminé par l'axe $[001]$ (axe rapide pour l'acoustique), colinéaire à l'axe optique, et par l'axe $[110]$, qui est l'axe lent pour l'acoustique.

Par ailleurs, dans un milieu biréfringent, il est plus commode de manipuler le tenseur d'imperméabilité η , défini plus tôt, que le tenseur diélectrique ϵ . Dans la base $[1\bar{1}0], [110], [001]$ directe, le tenseur de permittivité du cristal au repos s'écrit :

$$\eta = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Sous l'effet de l'onde acoustique, et à l'équilibre, une composante perturbative

3. La notation des axes, dite de Miller, vient de la cristallographie. Un axe $[110]$ par exemple est un vecteur normé de coordonnées $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\delta\eta(\vec{r})$, symétrique, est ajoutée au tenseur d'imperméabilité au repos. Cette perturbation est proportionnelle au tenseur des contraintes du réseau cristallin, et au tenseur photo-élastique du matériau. A l'équilibre, le tenseur des contraintes est symétrique et on définit un tenseur des contraintes réduit S . La perturbation $\delta\eta(\vec{r})$ s'écrit sous la forme contractée, analogue à celle rencontrée en optique non-linéaire [155] :

$$\delta\eta_i(\vec{r}) = p_{ij}S_j(\vec{r}) \quad (4.27)$$

Les coefficients p_{ij} , dits coefficients photoélastiques, sont mesurés expérimentalement, et la forme générale du tenseur dépend de la symétrie du réseau cristallin (de type tétragonal, 4/mmmm, pour le calomel). [8] L'impulsion acoustique proposée par Tournois [137] pour les AOPDF dans le moyen-infrarouge est une onde de cisaillement, c'est-à-dire polarisée orthogonalement à sa direction de propagation. Cette onde se propage selon un vecteur d'onde $\vec{K}$ repéré par l'angle θ_a avec l'axe lent acoustique [110] (cf figure 4.10). Plus précisément, et ce point sera plus détaillé dans la suite du manuscrit, un des objectifs est d'obtenir une onde de cisaillement dont la vitesse de groupe soit la plus faible possible. L'étude des modes de propagation acoustique est un domaine de recherche à part entière, mais nous pouvons rappeler les quelques résultats relatifs au calomel et utiles au dazzler :

- la plus faible vitesse de groupe acoustique possible d'une onde de cisaillement est obtenue pour une onde se propage dans la direction [110] et polarisée selon $\bar{[110]}$: la vitesse de groupe vaut alors 347 ms^{-1} . Cependant il n'est pas possible pour le fonctionnement du dazzler de propager l'onde acoustique rigoureusement selon [110] car le terme acousto-optique utile devient nul : il faut donc choisir une direction de propagation qui soit combinaison linéaire de deux directions de propagation, dont [110], et qui reste de vitesse de groupe lente
- la vitesse acoustique pour une onde polarisée selon [010] se propageant dans la direction [001] vaut 1084 ms^{-1} : cette vitesse de groupe est la plus faible possible (hormis celle que nous venons de mentionner)

Aussi l'onde de cisaillement choisie est-elle la somme de ces deux ondes, l'angle θ_a paramétrant la direction du vecteur de propagation final. Cette impulsion acoustique s'écrit :

$$E(t, z) = A(t, z) \cdot [a[\bar{110}]e^{i(K \cos \theta_a z)} + b[010]e^{i(K \sin \theta_a x)}] \quad (4.28)$$

Où $A(t, z)$ est le profil spatio-temporel de l'impulsion, et qui codera le filtre linéaire. La valeur de θ_a optimale est un des résultats du calcul d'une architecture d'AOPDF. Pour la polarisation acoustique choisie dans notre AOPDF, le

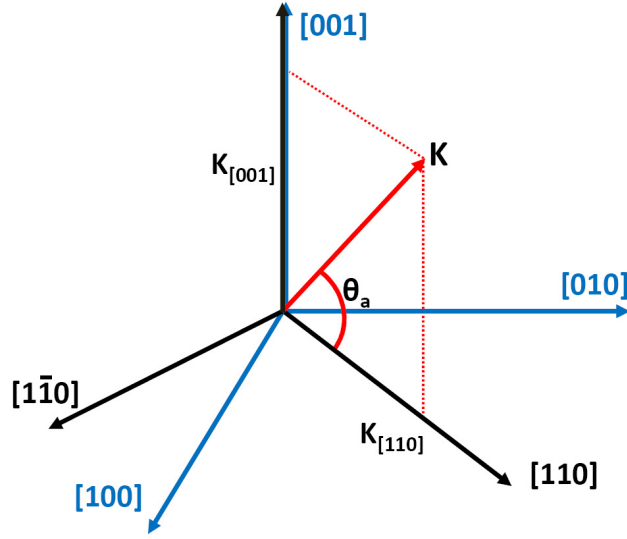


FIGURE 4.10 – Vecteur de propagation acoustique, repéré par l'angle θ_a par rapport à l'axe lent $[110]$.

calcul de S donne :

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} S1 = a \\ S2 = -a \\ S3 = 0 \\ S4 = b \\ S5 = 0 \\ S6 = a - a = 0 \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

Si on repère par θ_0 l'angle entre le vecteur de propagation optique et l'axe lent $[110]$, le calcul mène à un coefficient appelé p dépendant du choix des angles [137] :

$$p = \frac{p_{12} - p_{11}}{2} \sin \theta_0 \cos \theta_a + p_{44} \cos \theta_0 \sin \theta_a \quad (4.30)$$

Où p_{44} est inconnu, petit devant les autres coefficients, et dans toute la suite négligé. Introduisons également le tenseur constant $\delta\eta_0$:

$$\delta\eta_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p \\ 0 & -p & 0 \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

Alors la perturbation du tenseur d'imperméabilité devient :

$$\delta\eta(z) = \delta\eta_0 E(z) \quad (4.32)$$

Dans l'écriture de l'onde acoustique, cette dernière a été supposée plane. Dans

toute la suite, les dimensions transverses du cristal sont supposées grandes devant la longueur d'onde acoustique, aussi les effets de bord acoustiques seront-ils négligés. Ceci est en réalité une approximation assez brutale qui n'explique pas certains effets fins dus à la diffraction acoustique qu'on peut observer sur certains spectres diffractés [110], mais elle suffit néanmoins à fournir un formalisme capable de décrire et de quantifier les capacités des AOPDF.

En définitive, le champ acoustique introduit localement un couplage entre les modes optiques ordinaires et extraordinaires du milieu uniaxe qu'est le calomel. L'amplitude $\delta\eta$ de ce terme de couplage est d'une part linéaire en champ acoustique, et d'autre part intimement liée au choix des angles de propagation de l'onde acoustique qui détermine la valeur de p .

4.2.2 Expression de la propagation du faisceau diffracté

Le problème consiste ensuite à calculer la propagation du champ total dans un milieu uniaxe. Pour chaque direction de propagation, il existe deux modes propres satisfaisant à la relation de dispersion. Le calcul exact de la diffraction acousto-optique dans un milieu anisotrope optique est un problème complexe qui a donné lieu à une abondante littérature [75, 77, 155, 84]. De manière générale, dans un milieu sans charge ni courant, et non magnétique, l'équation de propagation du déplacement diélectrique s'écrit [84] :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \nabla^2(\eta : \mathbf{D}) - \nabla(\nabla \cdot (\eta : \mathbf{D})) \quad (4.33)$$

Pour résoudre cette équation, une technique de résolution, dite théorie des modes couplés, a été mise au point [77, 155, 84]. Dans cette approche, on décompose le déplacement diélectrique sur une base de modes, chacun solution de l'équation de propagation lorsque le cristal est au repos. Dans un cristal uniaxe optique comme le calomel, un mode est la donnée d'une polarisation (o ou e), d'une fréquence, d'une direction de propagation (qui détermine l'indice vu par l'onde extraordinaire) et d'une distribution transverse du champ.

Paramétrons en partie le système. Les conventions utilisées couramment pour représenter un dazzler sont représentées sur la figure 4.11. Dans toute la suite, l'axe principal, $\vec{z}$, est supposé colinéaire au vecteur d'onde optique incident, $\vec{k}_o$. Par hypothèse, la perturbation diélectrique est transverse en z , donc on peut intégrer l'équation de propagation selon le plan transverse. La diffraction étant monomode, on décompose le déplacement sur la base des deux modes pour la propagation dans le milieu anisotrope au repos. Ces deux modes sont o, θ_0 et e, θ_e , puisqu'on exprime le tenseur dans une base liée à θ_0 .

$$\vec{D} = D_o(z)\vec{d}_o + D_e(z)\vec{d}_e \quad (4.34)$$

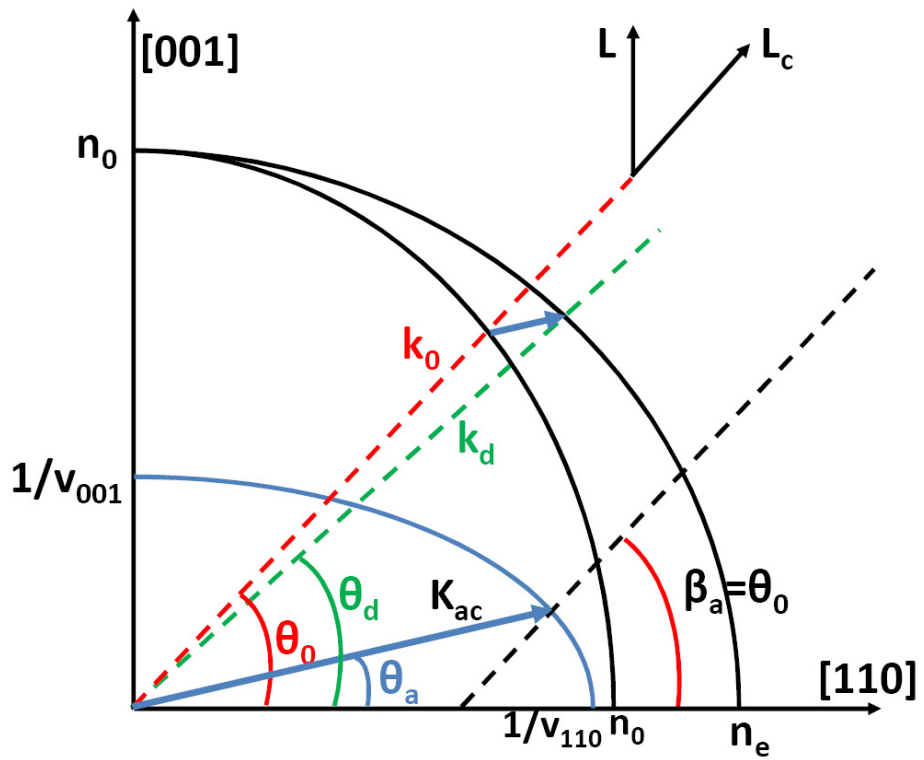


FIGURE 4.11 – Représentation schématique des principaux angles qui paramètrent un AOPDF. Ces angles sont repérés à partir de l'axe lent acoustique [110]. θ_0 est l'angle repérant le vecteur de propagation du champ ordinaire, θ_d repère celui de l'onde extraordinaire, θ_a désigne l'angle que fait le vecteur acoustique avec l'axe [110]. β_a repère la direction du vecteur de Poynting acoustique, dont nous verrons l'influence plus loin. La longueur L est la longueur du cristal, comptée suivant l'axe [001] du cristal, la longueur L_c est la longueur dite de couplage durant laquelle s'effectue le mélange acousto-optique.

où $D_o(z)$ est l'amplitude complexe d'une impulsion infrarouge polarisée ordinairement. On définit les vecteurs de propagation $\vec{k}_e = \cos \theta_e \vec{z} + \sin \theta_e \vec{y}$ et $\vec{k}_o = k_o \vec{z}$. L'angle θ_e , qui est l'angle entre le vecteur de propagation du champ diffracté et le vecteur de propagation de l'impulsion incidente, est petit pour tous les dazzlers : dans notre cas, cet angle vaut en effet $2.75^\circ = \theta_d - \theta_0$.

Pour calculer l'efficacité de diffraction en énergie, on calcule le rapport des normes des vecteurs de Poynting, $|S_i| \propto \frac{D_i^2}{n_i^3}$, où i désigne la polarisation ordinaire et extraordinaire. En conséquence, on normalise les déplacements électriques sous la forme $D_i = \frac{D_i}{\sqrt{n_i^3}}$. L'équation de propagation prend alors la forme [84, 108] :

$$\frac{\partial D_o}{\partial z} = i \frac{\omega}{4c} \sqrt{n_o^3 n_e^3} p \cdot E(z) \cdot e^{i\phi(z)} D_e(z) \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial D_e}{\partial z} = 2i\delta D_e(z) + i \frac{\omega}{4c} \sqrt{n_o^3 n_e^3} p \cdot E(z) e^{-i\phi(z)} D_o(z) \quad (4.36)$$

$$\phi(z) = (k_e - k_o)z \quad (4.37)$$

$$\omega_e = \omega_o + \Omega \quad (4.38)$$

$$\delta = \frac{\omega}{c} n_e(\theta_d) \left(1 - \frac{n_e(\theta_0)^2}{n_e(\theta_d)^2}\right) \quad (4.39)$$

Où $E(z)$ est le champ acoustique. Le terme $2i\delta$ est un terme de déphasage constant, appelé terme asynchrone. Comme attendu, une composante spectrale ω_o ne diffracte qu'en $\omega_e + \Omega$. Néanmoins le vecteur d'onde du champ diffracté n'est pas encore fixé. En des termes plus compacts, l'équation de propagation peut se formuler sous forme matricielle [108]. Si on introduit le vecteur des déplacements tel que :

$$D(z) = \begin{pmatrix} D_o \\ D_e \end{pmatrix} (z) \quad (4.40)$$

Alors l'équation de couplage s'écrit :

$$D'(z) = iM(z) \cdot D(z) \quad (4.41)$$

Où la matrice $M(z)$ s'écrit :

$$M(z) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\omega}{4c} \sqrt{n_o^3 n_e^3} \cdot p \cdot E(z) \cdot e^{i\phi(z)} \\ \frac{\omega}{4c} \sqrt{n_o^3 n_e^3} \cdot p \cdot E(z) e^{-i\phi(z)} & 2\delta \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

Dans le cas le plus général, cette équation ne possède pas de solution analytique simple : la difficulté provient du fait que $M(z)$ n'est pas constant. Toutefois, dans le cas d'une onde acoustique monochromatique, M devient constant à l'accord de phase de Bragg. Dans le cas général, une méthode simple permet d'en obtenir

une approximation très rapide et efficace et nous y viendrons plus tard.

Examen des coefficients et interprétation physique L'efficacité linéique de couplage réside est donc proportionnelle au terme $\sqrt{n_o^3 \cdot n_e^3} \cdot p \cdot E(z)$. Il est usuel d'exprimer cette efficacité linéique à l'aide de deux grandeurs dont l'interprétation est plus immédiate : l'intensité acoustique (puissance par unité de surface) et un coefficient M_2 , appelé figure de mérite, décrivant l'efficacité de diffraction en fonction de l'architecture de celle-ci (choix des angles, nature du matériau, etc). Comme l'intensité d'une onde acoustique s'exprime : [155]

$$I = \frac{1}{2} \rho v^3 |S|^2 = \frac{1}{2} \rho v^3 |E|^2 \quad (4.43)$$

Et que la figure de mérite prend la forme [155, 72] :

$$M_2 = \frac{n_o^3 n_e^3 p^2}{\rho v^3} \quad (4.44)$$

Alors le coefficient de couplage s'écrit-il :

$$\sqrt{n_o^3 \cdot n_e^3} \cdot p \cdot A(z) = \sqrt{2} \cdot \sqrt{M_2 I(z)} \quad (4.45)$$

Dans la construction d'un dazzler, augmenter la figure de mérite permet d'obtenir un même rendement linéique de diffraction à puissance acoustique moindre, et la figure de mérite est donc une grandeur essentielle pour construire un façonneur dont l'efficacité de diffraction soit suffisante pour les applications envisagées. La figure de mérite M_2 dépend essentiellement du choix des angles θ_a et θ_0 , dont dépendent l'indice $n_e(\theta_a)$, le terme de couplage p , et la vitesse acoustique v . Cette dernière est importante dans le rendement de diffraction d'un AOPDF : une condition essentielle pour que l'AOPDF présente une grande efficacité linéique de diffraction réside dans le choix de l'angle θ_a tel que la vitesse acoustique soit lente. Dans le cas du calomel, la composante du champ acoustique polarisé selon $[1\bar{1}0]$ et se propageant selon l'axe lent acoustique $[110]$ possède une vitesse de propagation de 347 ms^{-1} , ce qui est la plus faible vitesse acoustique possible dans le calomel. Par ailleurs, la vitesse acoustique pour la polarisation selon $[010]$ se propageant dans la direction $[001]$ vaut 1084 ms^{-1} , ce qui est la plus faible vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le calomel possible si l'on omet la vitesse mentionnée juste auparavant de 347 ms^{-1} .

L'onde acoustique est propagée selon une direction proche d'un axe lent du cristal : ce faisant, les vecteurs d'onde et de Poynting acoustiques sont largement désalignés. Si β_a est l'angle du vecteur de Poynting acoustique avec l'axe $[110]$,

on a la relation [72] :

$$\tan \beta_a = \left(\frac{v_{[001]}}{v_{[110]}} \right)^2 \tan \theta_a \quad (4.46)$$

Finalement, l'architecture d'un AOPDF impose la colinéarité du vecteur de Poynting acoustique et du vecteur d'onde optique (pour la polarisation ordinaire), soit $\beta_a = \theta_0$, ce qui assure une longueur de recouvrement maximale en énergie [147, 72]. Le calcul de la figure de mérite, en imposant cette contrainte, ne dépend plus que de l'angle θ_0 . Le résultat du calcul de $M_2(\theta_0)$ pour plusieurs cristaux adaptés à la construction de dazzler dans le moyen infrarouge a été effectué par Tournois [137], dont le résultat est rappelé sur la figure 4.12. Issu de ce calcul (où p_{44} est supposé nul), il apparaît que la figure de mérite théorique est maximale en $\theta = 52^\circ$, pour une valeur $M_2 = 325 \text{ mm}^2\text{GW}^{-1}$. On peut d'ailleurs remarquer les autres cristaux d'halides de mercure sont potentiellement supérieurs au calomel en terme d'efficacité de diffraction. En conséquence

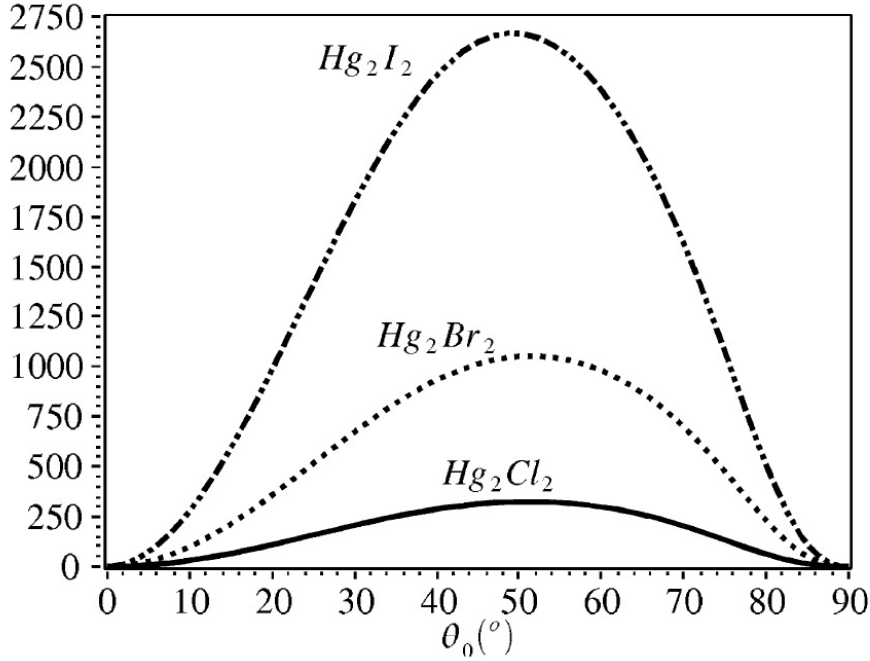


FIGURE 4.12 – Calcul de l'efficacité linéaire de diffraction M_2 en fonction de θ_0 et en imposant $\theta_0 = \theta_a$ pour trois cristaux pouvant être utilisés pour la construction d'AOPDF dans le moyen infrarouge. Ces courbes passent par un maximum qui est un compromis entre une vitesse acoustique lente et un coefficient élasto-optique grand. (extrait de [137])

de ce choix des angles $\beta_a = \theta_0$, les vecteurs d'onde optique ordinaire et extraordinaire ne sont pas alignés et le terme asynchrone δ est non nul.

4.2.3 Résolution de l'équation de propagation et grandeurs caractérisant l'AOPDF

Onde acoustique monochromatique

Dans le cas où l'onde acoustique est monochromatique, la résolution de l'équation de propagation est simplifiée. En effet, une onde acoustique, plane, monochromatique, et se propageant selon la direction z (colinéaire au vecteur d'onde optique incident) s'écrit alors :

$$E(z, t) = A_0 \cos(Kz - \Omega t) \quad (4.47)$$

Dans l'approximation de l'onde tournante, la matrice de couplage s'écrit :

$$M(z) = M_0 = \begin{pmatrix} 0 & \kappa_0 e^{i(\phi(z)+Kz)} \\ \kappa_0 e^{-i(\phi(z)+Kz)} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

Où $\kappa_0 = \frac{\omega}{4c} \sqrt{n_o^3 n_e^3} p A_0$. A la condition d'accord de phase, $k_{e_z} - k_o = K$. Et la résolution du système différentielle peut être effectuée de manière exacte. Pour une longueur d'interaction L_c , le résultat du système différentiel est connu et l'efficacité de diffraction η s'écrit [72, 108] :

$$\eta = \frac{I_e(L_c)}{I_o(0)} = \frac{\kappa_0^2}{\beta^2} \sin^2(\beta L_c) \quad (4.49)$$

Où on définit $\beta^2 = \kappa_0^2 + \delta^2$. L'expression est analogue aux oscillations de Rabi, rencontrées lorsqu'on soumet un système à deux niveaux à un champ électrique monochromatique proche de la résonance.

En négligeant dans un premier temps le facteur asynchrone, il vient :

$$\beta L_c = \sqrt{2M_2 I} \frac{\pi}{2} \frac{1}{\lambda} L_c \quad (4.50)$$

En général, plutôt que cette expression, on définit donc la grandeur $P_0 = \frac{1}{2M_2} \left(\frac{\lambda}{L_c \cos(\theta_0 - \theta_a)} \right)^2$, qui serait la puissance nécessaire pour diffracter une fréquence unique avec un rendement de 100% s'il n'y avait pas de facteur asynchrone δ . L'expression de l'efficacité de diffraction devient alors :

$$\eta = \frac{\pi^2}{4} \frac{P}{P_0} \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{P}{P_0} + \left(\frac{\Delta\Phi}{\pi} \right)^2} \right) \quad (4.51)$$

Où $\Delta\Phi = \frac{L_c \delta \cos(\theta_0 - \theta_a)}{2}$. On peut remarquer la dépendance en énergie optique de la puissance caractéristique P_0 , qui est le rapport entre l'intégrale de l'efficacité linéique de diffraction et l'énergie d'un photon.

Le facteur asynchrone, qui apparait dans la valeur Φ dans la formule finale, est un désaccord de phase inévitable des AOPDF. En calculant la largeur à mi-hauteur du pic diffracté pour un désaccord de phase en vecteur d'onde optique incident $\delta = \delta k_0$, la résolution spectrale est calculée comme la largeur à mi-hauteur du pic diffracté. Ce calcul est effectué au premier ordre en $\frac{\Delta n}{n_o}$, la variation de l'indice vue par l'onde diffractée extraordinaire [72] :

$$n_{e,\theta_d} - n_o = \Delta n \cos^2 \theta_0 + o(\Delta n) \quad (4.52)$$

Où $\Delta n = n_e - n_o$. Alors la résolution spectrale, définie comme la largeur à mi-hauteur du pic diffracté en régime monochromatique, vaut :

$$\delta\sigma = \frac{0.8}{\Delta n L_c \cos^2 \theta_0} \quad (4.53)$$

Par ailleurs la fenêtre temporelle optique s'écrit :

$$\tau_{opt} = (n_{e,\theta_d} - n_o) \frac{L_c}{c} = \frac{\Delta n \cos^2 \theta_0 L_c}{c} \quad (4.54)$$

Par ailleurs, la résolution spectrale déterminée par la formule précédente vaut $\delta\sigma = 5.1 \text{ cm}^{-1}$. Cette présentation théorique du fonctionnement d'un dazzler reste assez sommaire mais suffit à décrire le comportement du dazzler dans une grande partie des situations. Au premier ordre en champ acoustique, le développement limité de la fonction sinus redonne un comportement linéaire, comme attendu. Nous montrerons que la loi déterminant l'efficacité de diffraction en fonction de la puissance acoustique restera valable, même dans le cas de grande efficacité de diffraction. Néanmoins, une étude précise de l'effet des diffractions acoustiques et optiques pourra être trouvée dans la référence [110].

Discussion sur la résolution spectrale

En réalité, la formule de résolution spectrale précédente, qui menait à une valeur de 5.1 cm^{-1} , est assez imprécise. En particulier, le développement limité de l'indice extraordinaire vu par l'onde diffractée est une approximation assez brutale : le calcul rigoureux de l'indice extraordinaire vu par l'impulsion diffractée en fonction de l'angle d'accord de phase est compliqué. Des calculs plus évolués de propagation numérique effectués au sein de FASTLITE ont ainsi abouti à une résolution spectrale de 5.5 cm^{-1} . Il est néanmoins possible de développer une analogie avec les réseaux riche de sens physique. En effet, au cours de la propagation dans le cristal, l'onde acoustique monochromatique grave un réseau de Bragg monochromatique, dont la période est la longueur d'onde acoustique Λ . A cause de l'angle $\theta_0 - \theta_a$ entre les vecteurs de propagation acoustique et optique,

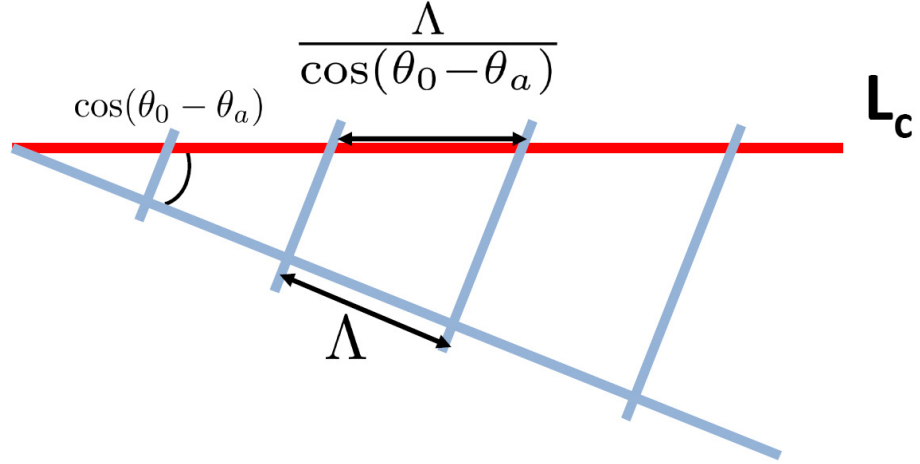


FIGURE 4.13 – En rouge, la direction de l’axe optique incident. En bleu, la direction du vecteur acoustique. Les lignes équiphasés du réseau de Bragg sont représentées par des lignes bleues parallèles et séparées d’une distance Λ . Le réseau vu par l’onde optique est donc un réseau de pas $\frac{\Lambda}{\cos(\theta_0 - \theta_a)}$.

le réseau vu par les impulsions optiques est en réalité un réseau dont le pas vaut $\frac{\Lambda}{\cos(\theta_0 - \theta_a)}$, comme représenté sur la figure 4.13. Comme dans la diffraction par un réseau classique, la résolution spectrale est alors proportionnelle au nombre de traits du réseau présents dans la longueur d’interaction L_c . Ce nombre N vaut $\frac{L_c \cos(\theta_0 - \theta_a)}{\Lambda}$. Cette remarque est très importante car elle lie la résolution spectrale à la fréquence acoustique par la formule $\Lambda = \frac{v}{\nu_{ac}}$, et donc au point de fonctionnement choisi. Cette analogie permet d’extraire une interprétation simple de l’évolution de la résolution spectrale en fonction de quelques grandeurs caractérisant le dazzler.

Effets spatio-temporels dans les dazzlers

Comme dans le 4f-Ge-AOM, il existe des effets spatio-temporels dans les AOPDF, qui proviennent du « walk-off » optique de l’impulsion diffractée.

Initialement, cet effet a été révélé par l’étude de la diffraction d’une impulsion fortement étirée [78, 110, 94]. Comme nous l’avons déjà décrit dans la section précédente, dans ce cas, la fréquence instantanée acoustique évolue linéairement dans le cristal, et chaque fréquence optique est essentiellement diffractée en un point $z(\omega)$, où la fréquence instantanée acoustique réalise l’accord de phase pour la fréquence ω , comme cela est représenté dans la figure 4.14. A cause du « walk-off » optique, l’impulsion diffractée est déviée par rapport à l’axe du mélange acousto-optique. En conséquence, le profil spatial diffracté est grossièrement composé de faisceaux parallèles dont chacun est associé à une

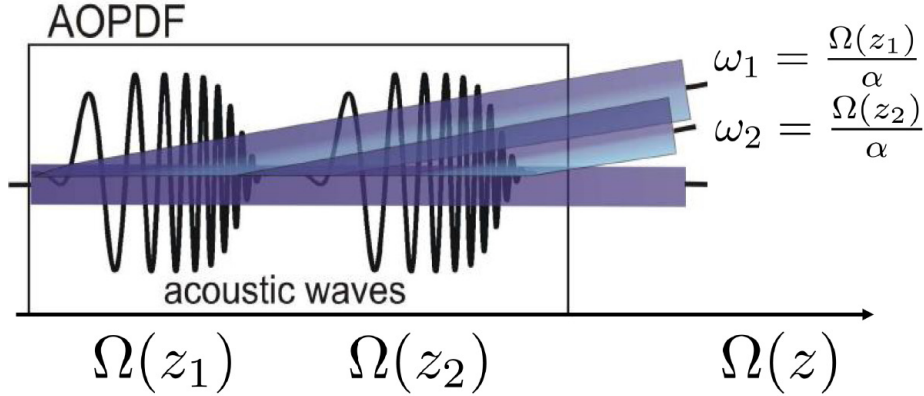


FIGURE 4.14 – Illustration du couplage spatio-temporel dans le cas d’une impulsion acoustique étirée. La fréquence instantanée acoustique évolue alors linéairement dans le cristal, et les fréquences optiques ω_1 et ω_2 sont essentiellement diffractées en des points différents. Comme l’impulsion diffractée est polarisée extraordinaire, leur propagation est déviée par rapport à l’axe de l’accord de phase, et le profil spatial est, à un grandissement près, le profil du délai de groupe acoustique (adapté de [78])

fréquence diffractée.

L’étude expérimentale de cet effet a progressé en étudiant la programmation d’une impulsion comprenant une marche de phase spectrale de π . Expérimentalement, un trou est constaté dans le spectre diffracté au niveau de la marche de phase. La présence de ce trou dans le spectre diffracté provient du fait que la marche de phase impose un profil de délai de groupe, qui est maximal pour la fréquence centrale du spectre diffracté où est centrée cette marche de phase. Lorsque ce délai de groupe maximal est supérieur à l’ouverture temporelle acoustique, la fréquence associée est très peu diffractée. Il a été alors suggéré que les effets spatio-temporels des AOPDF sont liés au spectrogramme de l’impulsion acoustique [94], c’est-à-dire que la carte espace-fréquence du spectre diffracté est, à un grandissement près, le spectrogramme de l’impulsion acoustique.

Le dazzler en calomel est donc un dispositif de façonnage linéaire et programmable, dont le fonctionnement est gouverné par quelques idées physiques simples.

- au cours du mélange acousto-optique, la condition d’accord de phase réalise optiquement la Transformée de Fourier du réseau de Bragg gravé par l’impulsion acoustique. En conséquence, la résolution spectrale est proportionnelle au nombre de traits du réseau de Bragg participant à l’interaction acousto-optique. La longueur du cristal et la géométrie d’interaction (*via* le choix des angles mais également de la longueur d’onde acoustique) par-

ticipent à la détermination d'un nombre de traits moyen qui donne la résolution spectrale du dazzler.

- l'efficacité de diffraction dépend fortement de la figure de mérite M_2 , qui est une efficacité linéique de diffraction. Le facteur M_2 est en particulier proportionnel à la puissance acoustique, justifiant ainsi la linéarité en amplitude des AOPDFS. Par ailleurs, la figure de mérite est également fortement dépendante du choix des angles $\{\theta_0, \theta_a\}$, qui permettent de déterminer un compromis entre un coefficient de couplage p grand et une vitesse acoustique lente.
- les effets spatio-temporels du dazzler proviennent du « walk-off » de l'impulsion diffractée. Chaque composante spectrale optique est diffractée essentiellement au voisinage d'un point où est réalisé l'accord de phase. La distribution de ces points de diffraction correspond probablement à la distribution temps-fréquence de l'impulsion acoustique, représentée par la distribution de Wigner.

4.3 Caractérisations expérimentales de dazzlers infrarouges

La présente partie est dévolue à l'étude expérimentale d'un prototype d'AOPDF dans le moyen infrarouge. Ceci recouvre la mise au point d'un protocole de calibration de l'AOPDF et une caractérisation aussi complète que possible des performances de ce dernier.

4.3.1 La calibration du dazzler

Introduction à la calibration

De manière générale, la calibration d'un AOPDF recouvre trois aspects principaux : les recouvrements temporels et spatiaux des impulsions acoustique et optique (incidente), puis une calibration angulaire liée à l'accord de phase voulu. Pour des raisons que nous expliquerons un peu plus tard, nous calibrons l'AOPDF à partir de l'impulsion infrarouge transmise, et non à partir de l'impulsion diffractée. Si nous notons $I_{on}(\omega)$ l'intensité spectrale transmise de l'impulsion ordinaire en présence de l'onde acoustique, et $I_{off}(\omega)$ l'intensité spectrale transmise de l'impulsion ordinaire de référence, le signal de transmission différentielle s'écrit :

$$S(\omega) = \frac{I_{off}(\omega) - I_{on}(\omega)}{I_{off}(\omega)} \quad (4.55)$$

Ensuite, il faut remarquer qu'il est aisé d'obtenir un signal de diffraction à partir d'un recouvrement suffisant des impulsions optiques et acoustiques. Or les per-

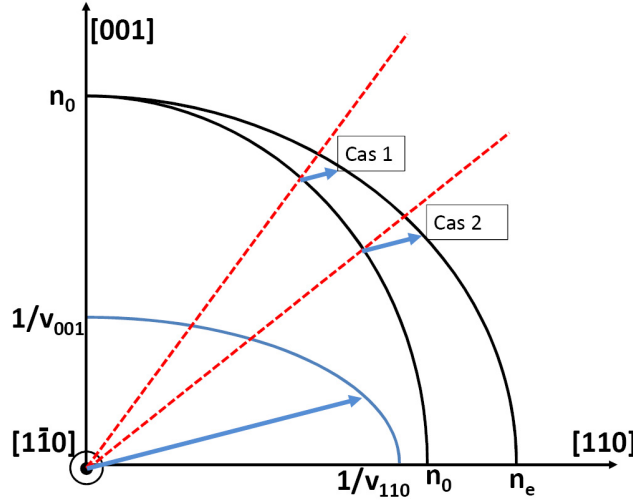


FIGURE 4.15 – A partir de deux angles θ_i d'incidence différents, deux fréquences acoustiques Ω_i différentes mais de même vecteur de propagation réalisent un accord de phase parfait avec la même fréquence optique ω_0 : il s'agit de deux cas *a priori* correctement alignés et obéissant à la relation $\omega_0 = \alpha_i \Omega_i$. Cependant ces deux configurations ne présentent pas les mêmes performances.

formances du dazzler dépendent essentiellement du résultat des calculs effectués par Pierre Tournois [137], dont l'aboutissement est la détermination d'un triplet $\{\omega_0, \Omega_0, \alpha\}$ optimal. En conséquence, ce triplet constitue le point de départ de la calibration, et l'ambiguïté illustrée dans la figure est levée (cf figure 4.15). La calibration angulaire revient à régler l'angle θ_i entre le vecteur d'onde optique incident et la face d'entrée de l'AOPDF, tel que l'angle réfracté à l'intérieur du calomel satisfasse à l'accord de phase prévu. La figure 4.16 représente les principaux vecteurs participant au mélange acousto-optique : vecteur d'onde acoustique et optique, vecteur de Poynting acoustique. Le vecteur de Poynting de l'impulsion diffractée n'est pas ici diffracté. Ainsi, notre dazzler AOPDF présente les caractéristiques angulaires suivantes, tous comptés par rapport à l'axe lent acoustique :

- $\theta_0 = 67.66^\circ$
- $\theta_a = 14.0^\circ$
- $\theta_d = 64.91^\circ$
- $\beta_d = 74.25^\circ$

β_d est l'angle du vecteur de Poynting de l'impulsion diffracté.

De plus, il est évident qu'on ne peut pas attendre l'impulsion optique pour déclencher l'impulsion acoustique. On synchronise en fait l'impulsion acoustique

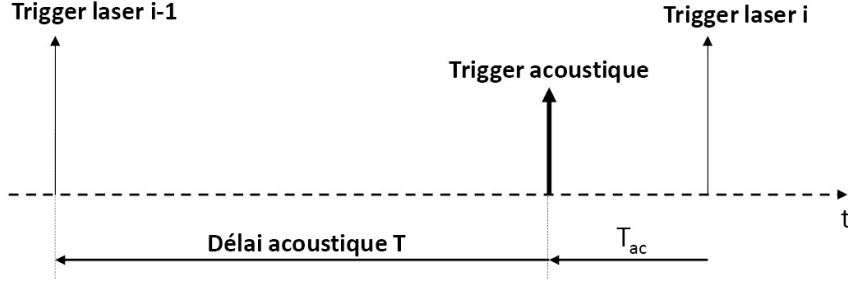


FIGURE 4.17 – Recouvrement temporel : T_{ac} est la durée nécessaire pour que le cristal se remplisse de l'onde acoustique

Ces remarques, ajoutées au fait que la CPU fournit des spectres sensibles au délai entre une impulsion infrarouge et l'impulsion étirée de conversion, expliquent la lourdeur de la procédure de calibration du dazzler. La précision de notre calibration sera en définitive validée lors des mesures CPUFTSI.

Le recouvrement des impulsions optiques et acoustiques

Régler finement le recouvrement temporel des impulsions acoustiques et optiques incidentes impose deux exigences. Il faut :

- disposer d'un signal de déclenchement commun aux impulsions acoustiques et optiques, pour avoir la même origine des temps
- disposer d'une horloge permettant de compter le délai au bout duquel on déclenche l'impulsion acoustique
- ces signaux (horloge et déclenchements) doivent présenter aussi peu de gigue temporelle que possible, ce qui est l'essentiel de la difficulté

Cette dernière condition est particulièrement critique, à cause du facteur d'échelle α entre les fréquences optiques et acoustiques. En effet, comme nous l'avons vu auparavant, le champ diffracté est linéaire en acoustique, et la fonction de transfert s'écrit $E_{ac}(\alpha\omega)$ (où E_{ac} est le champ acoustique). Une fluctuation de délai $\delta\tau$ acoustique par rapport à l'impulsion incidente se traduit par une fluctuation de délai de groupe $\delta\tau\alpha$ pour l'impulsion diffractée. Dans notre cas où $\alpha = 1.67 \times 10^{-7}$, nous obtenons une fluctuation de délai optique de 0.17 fs.ns^{-1} .

Or la programmation des impulsions acoustiques est réalisée point par point par un générateur acoustique qui possède son horloge de cadencement temporel propre, à environ 12 MHz dans notre cas. Une fluctuation de délai acoustique par rapport à l'impulsion optique correspond à une indétermination sur une impulsion de cadencement, soit un délai de l'ordre de $\delta\tau = \frac{1}{12 \times 10^6} = 80 \text{ ns}$ environ, soit 14 fs de fluctuation de délai optique. Comme la période des franges spectrales

vaut environ 17 fs, ces fluctuations suffisent à brouiller presque complètement les franges lorsqu'elles sont moyennées, ce qui a été observé expérimentalement. Il est donc nécessaire de synchroniser bien mieux l'horloge de cadencement acoustique et l'horloge du laser.

Synchronisation fine des impulsions acoustiques et optiques Les générateurs acoustiques commercialisés par FASTLITE peuvent faire face à cette contrainte. Le principe en est le suivant : une horloge externe, de période T_o , est branchée en entrée d'une boucle à verrouillage de phase (PLL), qui crée alors une horloge interne, dite d'échantillonnage, au générateur acoustique, de période T_s . L'horloge externe doit être associée au signal de déclenchement du laser : en général, comme le signal de déclenchement est issu de la division en fréquence de cette horloge externe, cette condition est réalisée. Cette horloge interne permet ensuite de compter le délai nécessaire avant le signal de déclenchement acoustique. Il n'y a pas de gigue temporelle acoustique lorsque la période du déclenchement optique est un multiple commun des deux horloges, ce qu'on nomme l'équation de stabilité (source : documentation FASTLITE, Low jitter mode operation), comme représenté sur la figure 4.18. Si T est la période du déclenchement optique, N_o le nombre d'impulsions d'horloge externe entre deux signaux de déclenchement laser (ce nombre est fixé), alors cette condition s'écrit :

$$N_o \cdot T_o = N_s \cdot T_s = T \quad (4.56)$$

Où N_s est un paramètre. L'idée est donc de trouver un couple N_s, T_s tel que l'équation de stabilité soit satisfaite. Le procédé est implémenté dans le programme commercial de FASTLITE. Dans notre expérience, le boîtier électronique mis au point au LOB contient une photodiode rapide qui effectue une détection de seuil du signal lumineux issu de l'oscillateur laser, à 80MHz. Ensuite, une copie de ce signal est générée et envoyée au générateur acoustique et constitue l'horloge de période T_o , tandis qu'une autre sortie du boîtier délivre un signal de déclenchement périodique, dont la fréquence est obtenue à l'aide d'un diviseur programmable à partir de la fréquence d'horloge du train d'oscillation. Pour les expériences avec le dazzler présentées dans ce manuscrit, nous avons réglé cette fréquence à 100 Hz.

Régler le délai acoustique Une fois que les déclenchements acoustique et optique sont synchrones, le cristal est disposé suivant l'angle d'entrée attendu θ_i . Puis on configure une onde acoustique monochromatique pour deux raisons. D'une part, à puissance crête fixée, l'impulsion acoustique quasi-monochromatique contient une énergie maximale, et l'efficacité de diffraction est optimale,

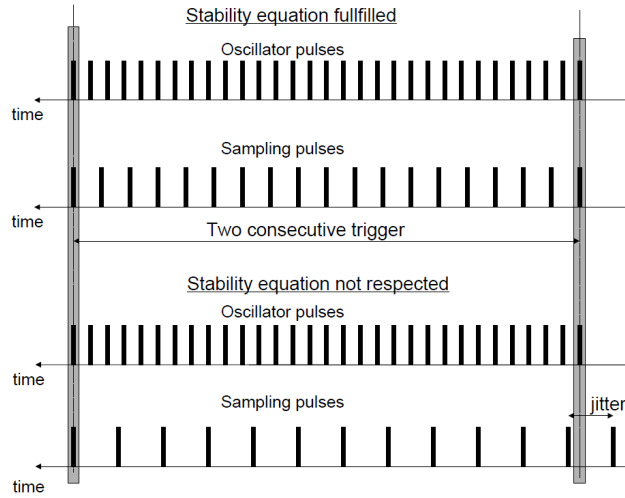


FIGURE 4.18 – Asservissement précis du trigger acoustique au trigger laser. La fréquence d'horloge (Sampling Clock) est légèrement réglable et détermine deux triggers acoustiques consécutifs. Lorsque l'équation de stabilité n'est pas satisfaite, les triggers acoustique et optique ne sont pas synchrones (Stability equation not respected) (extrait de la documentation FASTLITE)

ce qui permet d'avoir un signal différentiel de diffraction plus facile à trouver. D'autre part, comme la fenêtre temporelle acoustique est complètement remplie, il est plus facile de détecter un signal lié au recouvrement temporel des deux impulsions même lorsque celui-ci est imparfait. On règle alors le délai acoustique afin d'optimiser le signal d'absorption différentielle du faisceau transmis, ce qui constitue un réglage grossier du délai acoustique (précis de l'ordre d' $1\ \mu\text{s}$). Puis, on configure une onde acoustique de spectre recouvrant celui de l'impulsion optique et assez étirée pour remplir la fenêtre temporelle acoustique (environ $150000\ \text{fs}^2$). Dans ce régime de diffraction, l'impulsion acoustique présente une dérive linéaire de fréquence si grande qu'on peut considérer, de manière approximative, qu'il y a une bijection entre fréquences diffractées et lieu de diffraction dans le cristal, comme cela est représenté dans la figure 4.19. Dès lors que le délai acoustique est différent de la bonne valeur, une partie de l'impulsion acoustique est déjà sortie (ou pas encore entrée) dans le cristal lorsque l'impulsion optique y pénètre. Grâce à la dérive de fréquence, cette partie temporelle correspond en fait à une gamme du spectre acoustique qui ne participe plus à l'interaction acousto-optique : il y aura donc une dissymétrie dans l'efficacité de diffraction. Ceci permet de régler le délai acoustique à une précision de $1\ \text{ns}$: en d'autres termes, le centre de la fenêtre temporelle du dazzler est précisément fixée à $0.17\ \text{fs}$ près.

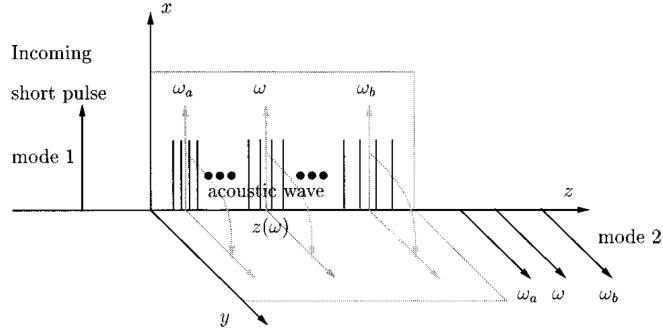


FIGURE 4.19 – Dans le cas d’une impulsion acoustique très étirée, on peut associer à chaque fréquence diffractée ω une abscisse $z(\omega)$ où a lieu l’essentiel de la diffraction en terme d’énergie (extrait de [145]).

La calibration angulaire du dazzler

La calibration angulaire du dazzler est plus délicate en raison de l’utilisation de la méthode CPU : il s’agit de placer rigoureusement le cristal à l’angle d’incidence prévue par la théorie, soit $\theta_i=46.20^\circ$, ce qu’on règle en observant la fréquence diffractée ω par une impulsion acoustique quasi-monochromatique. Lorsque la calibration angulaire est réalisée, $\omega_0 = \alpha\Omega_0$. La difficulté provient du fait qu’une fréquence optique mesurée par le spectromètre ω_0 peut être la version translatée de deux fréquences infrarouges différentes et mélangées avec des fréquences instantanées de l’impulsion étirée différentes $\omega_0 = \omega_{\text{MIR},1} + \omega_c(\tau) = \omega_{\text{MIR},2} + \omega_c(0)$ où τ est le délai entre l’impulsion transmise par le dazzler et l’impulsion étirée. Pour lever cette ambiguïté, nous devons être capable d’identifier le délai nul $\tau = 0$, ce dont nous pouvons nous assurer à l’aide de la calibration de τ à partir des raies d’absorption de l’eau : celles-ci ne sont aux positions théoriques qu’au délai nul. Par ailleurs, dès lors que l’angle d’entrée θ_i varie un peu, le faisceau est fortement décalé latéralement en sortie du cristal, à cause de la réfraction optique. De plus, le trajet dans le calomel est allongé et introduit un délai supplémentaire. En conséquence, le délai entre l’impulsion infrarouge et l’impulsion étirée varie notablement dès que θ_i est changé. Expérimentalement, une variation de l’angle θ_i d’environ 2° introduit une variation $\delta\sigma$ de l’ordre de 2 cm^{-1} , soit une variation de délai optique de 1.5 ps et une variation de chemin optique de $450\text{ }\mu\text{m}$.

La calibration angulaire du dazzler requiert alors une boucle d’optimisation qui converge en quelques itérations, résumé dans le schéma 4.20. Notons qu’au cours de la procédure, la variation du délai optique (quelques picosecondes au maximum) est assez petite pour qu’elle n’implique pas de devoir à nouveau régler le délai acoustique. Cette procédure n’est pas difficile, mais très importante pour

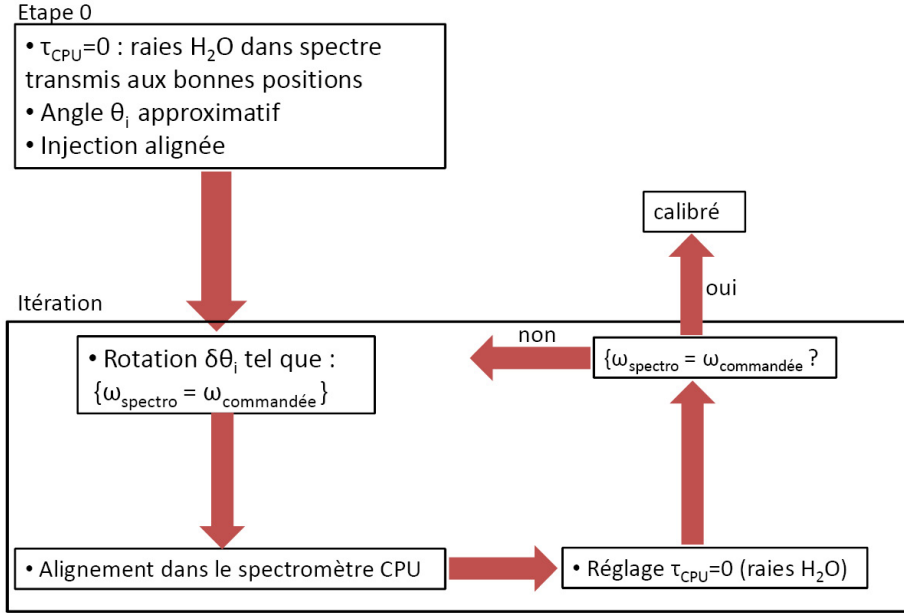


FIGURE 4.20 – Procédure de calibration angulaire : 2 ou 3 itérations suffisent, parfois plus lorsque le recouvrement spatial initial des faisceaux est mauvais.

un bon usage du dazzler. La difficulté provient à parts égales de l'AOPDF et du spectromètre par conversion de fréquence, et, malgré cela, l'AOPDF reste un dispositif de façonnage simple à intégrer dans l'expérience.

Jusqu'ici, nous avons soigné la calibration du dazzler, c'est-à-dire que nous avons réglé l'expérience pour se placer au bon point de fonctionnement $\{\theta_0, \Omega_0\}$ avec une efficacité de diffraction optimale et une fenêtre temporelle de façonnage correctement centrée dans le cristal. Ce travail a été effectué à partir de la transmission différentielle de l'impulsion ordinaire.

Mesure du faisceau diffracté Afin de trouver l'impulsion diffractée, le laser HeNe n'est plus d'aucune utilité, même sommaire, pour trouver le signal diffracté. Ce champ infrarouge, parfois très faible, peut être très difficile à aligner dans le spectromètre. Toutefois, le principe d'un AOPDF permet de connaître très précisément l'angle de l'impulsion diffractée θ_d , et donc l'angle de sortie de l'impulsion diffractée qui en est l'image par la réfraction. Dans notre cas, cet angle de sortie vaut 56.67° , et présente une déviation de 10° par rapport à l'impulsion transmise ordinaire. Nous avons disposé en sortie du dazzler une monture motorisée en rotation et en translation (cf figure 4.21). Comme l'angle de sortie est connu, on peut programmer une rotation et une translation de manière parfaitement déterminée pour aligner l'impulsion diffractée dans le spectromètre, et la détection de l'impulsion diffractée est alors immédiate.

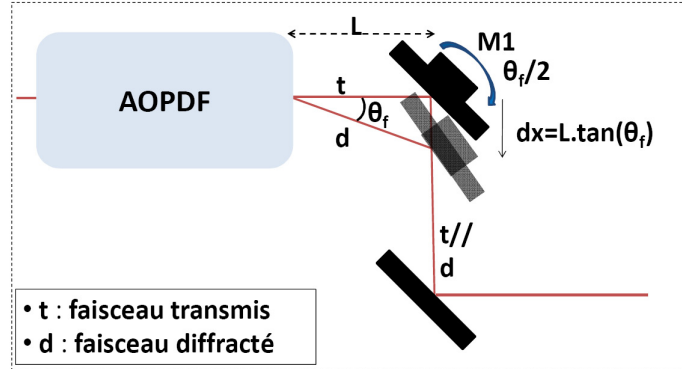


FIGURE 4.21 – Détection du faisceau diffracté. Connaissant θ_d , l'angle de sortie θ_f est connu. Il suffit ensuite de calculer la rotation et la translation à appliquer à la monture motorisée pour trouver le signal diffracté immédiatement.

Dès lors que le diffracté est correctement aligné, nous cherchons à mesurer ce champ par CPUFTSI. Lors de la construction de la technique CPUFTSI, nous avons imposé, pour faciliter la soustraction de la modulation de phase, que l'impulsion de référence reste synchrone avec l'impulsion étirée. C'est alors le champ signal qui supporte un délai τ fournissant le système de franges spectrales. Dans le cas de la mesure du champ diffracté par le dazzler, introduire un délai τ sur le faisceau infrarouge traversant le dazzler impliquerait de nuire au recouvrement temporel acoustique et optique. C'est donc l'impulsion étirée à 800nm et l'impulsion de référence que l'on décale du même délai τ . Cette particularité est mentionnée dans le schéma de principe de la mesure par CPUFTSI de la fonction de transfert du dazzler (cf figure 4.22). Afin d'isoler périodiquement les spectres de chacune des impulsions, un hâcheur cadencé à 250 Hz est placé sur le bras de la référence. D'autre part, le dazzler est cadencé à 100 Hz. Il est ainsi possible d'isoler périodiquement les trois signaux expérimentaux qui nous intéressent.

4.4 Etude expérimentale d'un dazzler

Cette dernière section sera consacrée à l'étude expérimentale d'un prototype d'AOPDF couplé à un bloc de CaF_2 . L'efficacité de diffraction sera mesurée dans un premier temps. Nous montrerons expérimentalement que celle-ci croît avec l'éirement temporel de l'impulsion acoustique, de manière proportionnelle à l'énergie contenue dans une impulsion acoustique étirée. Nous construirons un façonneur programmable d'impulsions en associant au dazzler un bloc de CaF_2 . Le dazzler programmera une phase quadratique opposée à la phase introduite par le CaF_2 , et le façonneur programmable complet pourra alors diffracter des

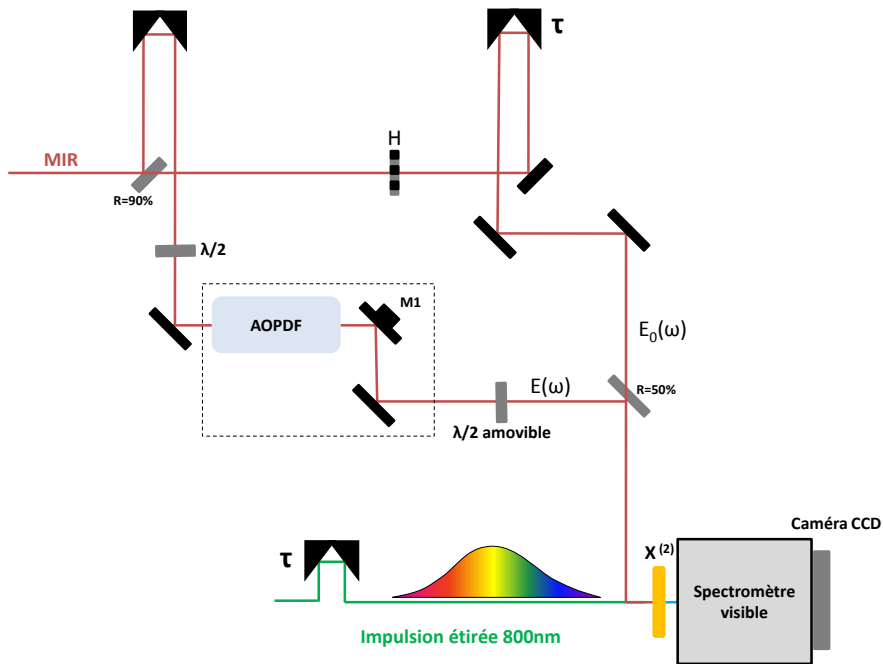


FIGURE 4.22 – Montage CPUFTSI pour la mesure du champ infrarouge diffracté : H. Hâcheur mécanique cadencé pour que l'on puisse isoler la référence seule (250Hz). Lame $\frac{\lambda}{2}$: le champ infrarouge, polarisé selon e, doit entrer dans le dazzler en polarisation o. Lame $\frac{\lambda}{2}$ amovible : si présente, l'accord de phase de type II de la CPU implique qu'on détecte le transmis. Si absente, on détecte le diffracté. Le délai τ est le délai introduit pour la CPUFTSI.

impulsions limitées par Transformée de Fourier avec un meilleur rendement.

Evolutions et caractéristiques techniques Présentons tout d’abord les évolutions apportées au prototype d’AOPDF calomel que nous avons étudié. Celui-ci est construit selon une architecture similaire au précédent prototype (c’est-à-dire privilégiant l’efficacité de diffraction à la résolution spectrale).

Une partie des avancées réalisées est d’ordre technique :

- la transmission de l’onde acoustique entre le prisme de TeO_2 et le cristal de calomel a été améliorée à l’aide d’une colle nouvelle.
- un cristal de TeO_2 a été ajouté pour mieux évacuer l’énergie acoustique du cristal après le mélange acoustique
- l’AOPDF a été utilisé à la fréquence de cadencement de 100 Hz, contrairement à la cadence précédente de 500 Hz, ce qui permet d’augmenter l’énergie des impulsions acoustiques à puissance moyenne identique.

Pour toutes ces raisons, l’énergie acoustique contenue dans le cristal a pu être augmentée d’un ordre de grandeur, ce qui explique en grande partie les spectaculaires progrès constatés en terme d’efficacité de diffraction.

Par ailleurs, les avancées réalisées au niveau du cristal concernent principalement l’ouverture temporelle, qui a été augmentée d’un facteur 2, et la figure de mérite M_2 . Ceci provient en particulier du choix d’un point de fonctionnement $\{\theta_0, \alpha\}$ différent, et donc d’un couple fréquence acoustique-fréquence optique centrales très différent de $[f = 10.22\text{MHz}, 4.9\mu\text{m}]$, tandis que le couple de fonctionnement du dazzler WB 2010 valait $[f = 6.8\text{MHz}, 4.9\mu\text{m}]$. Les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau suivant :

	θ_0 (°)	θ_a (°)	α (* 10^{-7})	M_2 ($\text{mm}^2\text{GW}^{-1}$)	L (mm)	L_c (mm)	τ_{opt} (ps)	$\frac{\delta\lambda}{\lambda}$ (cm^{-1})
WB 10	73.2	17.3	1.11	159	17	18.3	2.5	11
WB 13	67.7	14	1.67	224	20	21.1	5	5.5

L’examen de ce tableau révèle que la résolution spectrale a été théoriquement améliorée d’un facteur 2, puisque l’ouverture temporelle acoustique, convertie en picosecondes optiques, a doublée, de 2.5 ps à 5 ps. Cette amélioration paraît au premier abord étonnante, puisque la longueur du cristal n’a pas évolué d’un facteur 2. En réalité, cela peut être interprété en terme de nombre de traits.

Pour le dazzler WB 2010, la fréquence acoustique centrale vaut 6.8MHz, et l’angle de propagation acoustique vaut $\theta_a = 17.3^\circ$. A partir cette valeur, on peut déterminer la vitesse acoustique dans le cristal, qui vaut :

$$v = \sqrt{v_{[110]}^2 \cos^2 \theta_a + v_{[001]}^2 \sin^2 \theta_a} = 462\text{m.s}^{-1} \quad (4.57)$$

La longueur d'onde acoustique vaut donc $\Lambda = 68\mu\text{m}$. Le nombre de traits du réseau vaut alors :

$$N = \frac{L_c \cos(\theta_0 - \theta_a)}{\Lambda} \approx 151 \quad (4.58)$$

La diffraction acousto-optique, dans le dazzler WB 2010, est donc effectuée sur un réseau comprenant environ 151 traits. Par ailleurs, les mêmes calculs effectués pour le dazzler actuel (WB 2013) donnent une longueur d'onde acoustique de $42\mu\text{m}$ (la vitesse acoustique vaut 427m.s^{-1}). Le nombre de traits s'élève alors à 298 traits, ce qui est un facteur 2 supérieur au nombre de traits du dazzler précédent et explique l'origine de l'amélioration de la résolution spectrale. En définitive, une variation de quelques degrés dans l'architecture du dazzler a mené à des longueurs d'onde acoustique très différentes, et à des résolutions spectrales très différentes, pour des longueurs de cristaux comparables. Ceci provient de la forte biréfringence optique et acoustique du cristal.

D'autre part, la figure de mérite M_2 a également été améliorée, promettant potentiellement une meilleure efficacité de diffraction (à puissance acoustique égale), et on peut noter que θ_0 s'est approché de la valeur calculée, qui est de 52° [137].

4.4.1 Mesures de l'efficacité de diffraction

Nous allons mesurer dans cette première partie l'efficacité de la diffraction acousto-optique proprement dite. Il ne sera pas tenu compte, dans un premier temps, des pertes d'insertion de l'AOPDF. Pour notre modèle, celles-ci ne sont pas négligeables car les cristaux de calomel ne sont ni taillés, ni traités, pour minimiser les pertes d'énergie par réflexion : cependant, rappelons que ces améliorations sont en cours de réalisation. A la fin des mesures, nous estimerons ces pertes à partir des coefficients de réflexion de Fresnel pour aboutir à un rendement global de l'AOPDF.

Dans toute la suite, lorsqu'un spectre acoustique sera mentionné, il s'agira du spectre programmé par le programme commercial des AOPDF, fourni par FASTLITE. Celui-ci sera exprimé dans sa version optique, à l'aide du facteur α . Par exemple, nous parlerons d'un spectre acoustique centré en $\nu = 60\text{THz}$ (soit 2000cm^{-1}) pour désigner un spectre acoustique réel centré en $f = 12\text{MHz}$, et associé à la diffraction de la longueur d'onde optique $\nu = \alpha f = 60\text{ THz}$.

Le principe des mesures différentielles L'AOPDF ne diffractant que dans le premier mode optique, on peut mesurer l'efficacité de diffraction en effectuant une mesure différentielle du spectre transmis, avec et sans onde acoustique [108]. Soient $I_{\text{off}}(\omega)$ l'intensité transmise de référence, et $I_{\text{on}}(\omega)$ l'intensité transmise lorsque l'onde acoustique est présente. Pour une fréquence optique, notons

$\eta(\omega) = \frac{I_e(\omega)}{I_o(\omega)}$ l'efficacité de diffraction pour une fréquence ω . La diffraction étant monomode, la relation de conservation de l'énergie impose :

$$I_{\text{off}}(\omega) = \eta(\omega)I_{\text{off}}(\omega) + I_{\text{on}}(\omega) \quad (4.59)$$

Où $\eta(\omega)I_{\text{off}}(\omega)$ est l'énergie contenue dans l'impulsion diffractée.

En normalisant le spectre d'absorption différentielle par le spectre transmis sans onde acoustique, $I_{\text{off}}(\omega)$, on mesure donc l'efficacité de diffraction acousto-optique normalisée, ce qui s'écrit :

$$\eta(\omega) = \frac{[I_{\text{off}}(\omega) - I_{\text{on}}(\omega)]}{I_{\text{off}}(\omega)} \quad (4.60)$$

Pour mesurer l'efficacité de diffraction totale d'un spectre large, cette grandeur peut être intégrée sur le spectre acoustique [48] :

$$\eta = \int_{\omega} \eta(\omega) d\omega \quad (4.61)$$

Diffraction en régime monochromatique

Comme nous allons le discuter ici, le problème de la mesure de la résolution spectrale de l'AOPDF n'est pas simple dans notre expérience, à cause du fait que le spectromètre CPU n'est pas adapté à la mesure du spectre d'impulsions longues (hormis le cas particulier d'impulsions longues, causales et de faible intensité, que nous avons rencontré auparavant).

Dans le cas idéal d'ondes planes monochromatiques à l'accord de phase et en négligeant le facteur asynchrone, il est possible d'obtenir une diffraction de 100%. En effet, dans ce cas simple, l'efficacité de diffraction s'écrit [72, 108] :

$$\eta(\omega) = \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{P}{P_0}}\right) \quad (4.62)$$

Où P_0 est une constante, fonction de la figure de mérite du cristal et de la géométrie de l'AOPDF, et qui vaut 5.58 W pour notre AOPDF d'après le calcul (source FASTLITE). Par définition de P_0 , la diffraction acousto-optique idéale d'une impulsion quasi-monochromatique aurait un rendement de 100% pour $P = P_0$. Cette puissance P_0 est en particulier fonction de la figure de mérite M_2 , et la mesure de P_0 permet donc de caractériser la qualité du cristal, comme nous allons le voir.

Sur la figure 4.23 est représenté le spectre différentiel d'absorption correspondant à la programmation d'une impulsion diffractée monochromatique de spectre centré en 1950 cm^{-1} . Comme on peut l'observer immédiatement,

la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption différentielle vaut 14 cm^{-1} , ce qui est bien plus grand que la valeur de la résolution spectrale attendue, qui vaut 5.5 cm^{-1} (source FASTLITE). En réalité, la mesure de la résolution spec-

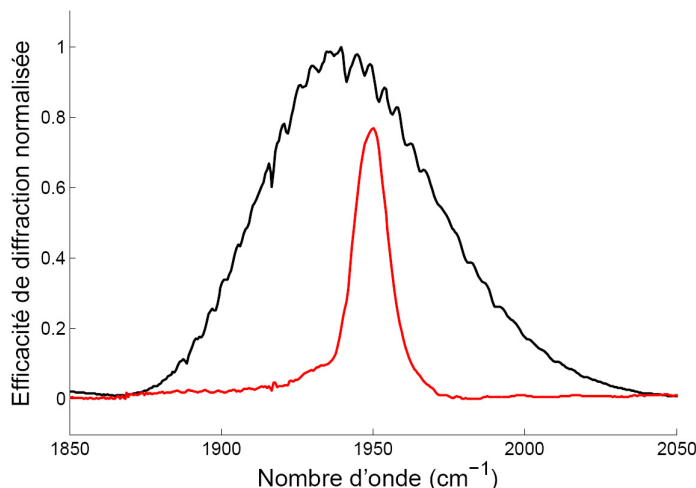


FIGURE 4.23 – Mesure du spectre d'absorption différentielle (rouge) dans le cas où l'impulsion acoustique programmée est monochromatique. Le spectre de l'impulsion infrarouge est représenté en noir. L'efficacité de diffraction atteint 77%, la largeur à mi-hauteur du spectre différentiel vaut 14.0 cm^{-1} .

trale par mesure du spectre différentiel transmis présente systématiquement un élargissement spectral non négligeable par rapport à la largeur spectrale de l'impulsion diffractée, et qui demeure inexpliqué. Effectuons la mesure de la résolution spectrale en mesurant directement une impulsion diffractée quasi-monochromatique. L'impulsion diffractée a donc un support temporel de l'ordre de l'ouverture temporelle du dazzler, qui est de l'ordre de 5 ps en théorie. En conséquence, le spectromètre CPU ne se comporte plus comme un simple dispositif de conversion de fréquence et introduit un élargissement spectral dans le spectre converti, comme le représente le résultat d'une simulation représenté sur la figure 4.24. Il apparaît dans cette figure celle-ci que, après conversion de fréquence par le spectromètre CPU, présente une largeur à mi-hauteur de 8.4 cm^{-1} , soit un élargissement de 0.4 cm^{-1} , tandis que l'impulsion diffractée initiale possède une largeur à mi-hauteur de 8 cm^{-1} . Expérimentalement, nous avons mesuré le spectre d'une impulsion diffractée quasi-monochromatique, et la largeur à mi-hauteur déterminée valait 8.5 cm^{-1} pour notre configuration de dazzler (c'est-à-dire avec un angle d'entrée d'environ 48° , ce qui est représenté dans la figure 4.25. En conclusion de ces mesures, il apparaît que le spectromètre CPU n'est pas un outil adapté pour la mesure de la résolution spectrale à partir de la mesure du spectre converti d'une impulsion diffractée quasi-monochromatique

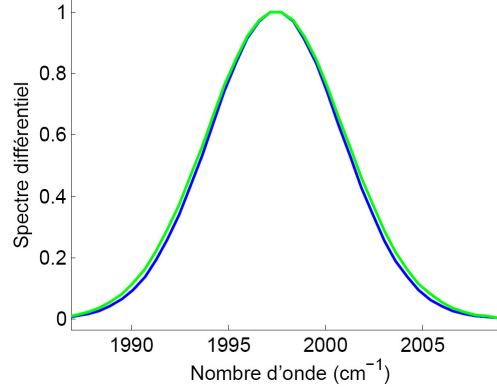


FIGURE 4.24 – En bleu, intensité spectrale d’une impulsion diffractée quasi-monochromatique de largeur à mi-hauteur de 8cm^{-1} . En vert, intensité spectrale après conversion de fréquence de l’impulsion diffractée convertie, de largeur à mi-hauteur de 8.4 cm^{-1} .

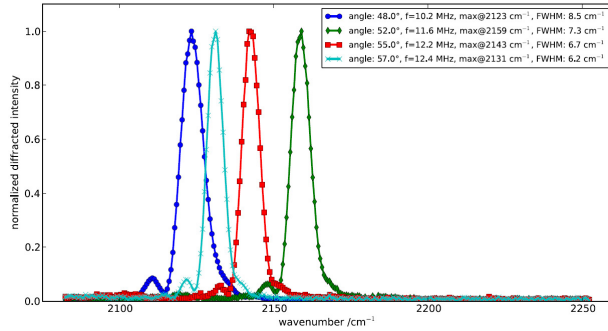


FIGURE 4.25 – Etude expérimentale de la résolution spectrale en mesurant la largeur à mi-hauteur de l’impulsion diffractée. En bleu, le réglage de l’AOPDF que nous utilisons pour ce travail de thèse. La largeur à mi-hauteur vaut 8.5 cm^{-1} pour notre configuration ($\nu_{ac} = 10.22\text{MHz}$ et angle d’entrée de 48°). Une meilleure résolution spectrale peut-être obtenue selon d’autres directions angulaires d’accord de phase, mais leur efficacité de diffraction est beaucoup moins bonne, ce qui n’apparaît pas dans ces spectres normalisés.

car cette dernière est alors trop longue pour utiliser le spectromètre dans un régime où on peut corriger ou négliger la modulation de phase de la conversion de fréquence. A partir de la simulation réalisée, on peut néanmoins extrapoler que la résolution spectrale de l'AOPDF vaut environ 8 cm^{-1} . Nous déterminerons cette résolution dans la dernière partie de ce chapitre par CPUFTSI, et nous mesurerons une résolution spectrale proche, d'une valeur de 8.3 cm^{-1} .

Diffraction de spectres larges

Au cours de cette partie, nous avons étudié expérimentalement l'évolution de l'efficacité de diffraction à puissance crête acoustique constante, et en fonction de l'étirement de l'impulsion acoustique. Ces mesures ont été réalisées à plusieurs largeurs spectrales d'impulsion acoustique. Comme les impulsions diffractées sont ici de spectre large, le spectromètre CPU se comporte comme un dispositif de conversion de fréquence et la mesure du spectre diffracté par transmission différentielle est pertinente. Dans le cas des impulsions à venir, toutes de support temporel court, la mesure du spectre de l'impulsion diffractée par transmission différentielle est adaptée.

Diffraction d'une bande spectrale de 72 cm^{-1} Au cours de la première étude, un champ acoustique de largeur à mi-hauteur en amplitude de 72 cm^{-1} . La forme de l'amplitude du champ est une fonction hypergaussienne d'ordre 3 (c'est-à-dire en ω^6), centrée en 1950 cm^{-1} . La comparaison entre le spectre acoustique et le spectre diffracté (mesuré par transmission différentielle de l'impulsion transmise polarisée selon l'axe ordinaire) est représentée sur la figure 4.26 : dans cette comparaison, nous normalisons le spectre acoustique par la valeur maximale d'efficacité de diffraction (qui vaut 17%) afin de comparer les largeurs des spectres acoustiques et diffractés. L'erreur au sens des moindres carrés entre les deux spectres vaut 0.7 %.

Nous avons étudié le rendement de diffraction en fonction de l'étirement temporel de l'impulsion acoustique, soit la courbe $\eta(\phi_{ac}^{(2)})$. Pour cette étude, la puissance crête de l'impulsion acoustique est maintenue constante. L'impulsion s'allonge en fonction de la valeur absolue de l'étirement, et l'énergie contenue dans une impulsion augmente. L'amplitude acoustique, qui reste une constante de l'expérience, est une fonction hypergaussienne d'ordre 3 et de largeur à mi-hauteur en amplitude de 72 cm^{-1} . Cette étude nous permettra d'étudier l'efficacité de diffraction du dazzler en fonction de l'énergie contenue dans une impulsion acoustique.

Notons toutefois que pour les grandes valeurs d'étirement, supérieures à 150000 fs^2 , l'énergie contenue dans une impulsion devient supérieure à la limite supportée par le cristal, aussi a-t-il fallu diminuer la puissance crête et

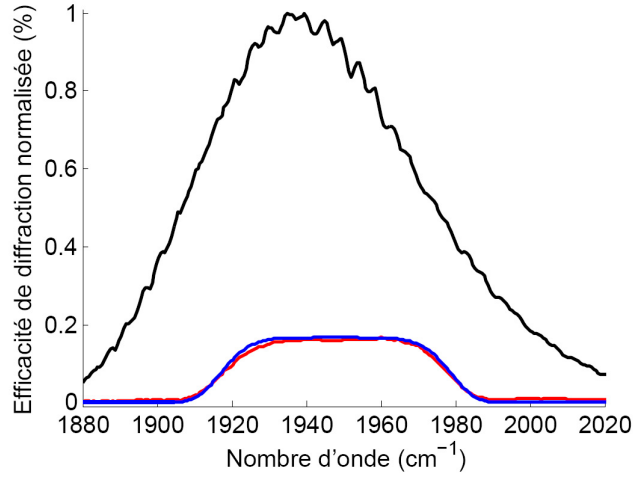


FIGURE 4.26 – Efficacité de diffraction pour un étirement acoustique de $\phi^{(2)} = 0\text{fs}^2$. Le spectre acoustique, en bleu (normalisée par l'efficacité de diffraction maximale valant 17%, et le spectre infrarouge diffracté (en rouge) ont la même largeur à mi-hauteur de 62cm^{-1} , qui est la largeur à mi-hauteur du spectre pour une impulsion hypergaussienne d'ordre 3 et de largeur à mi-hauteur en amplitude de 72 cm^{-1} .

ces points ne sont donc pas significatifs. Par ailleurs, les impulsions acoustiques sont coupées, à cette même limite, par la fenêtre temporelle du cristal, ce qui invalide ces points pour une deuxième raison. Les résultats des mesures de transmission différentielle de l'impulsion ordinaire sont représentés sur la figure 4.27. L'examen de ces spectres diffractés normalisés montre qu'une efficacité de diffraction assez homogène, de l'ordre de 35% pour une grande valeur de l'étirement acoustique (inférieure toutefois à 150000 fs^2) est atteinte, sur une largeur spectrale à mi-hauteur en amplitude de 72 cm^{-1} .

Par ailleurs, nous pouvons étudier l'évolution de l'énergie diffractée (c'est-à-dire l'intégrale de l'efficacité de diffraction) en fonction de l'étirement programmé. Le résultat est représenté sur la figure 4.28 et montre un assez bon accord entre énergie de l'impulsion et énergie diffractée. Ce résultat permet de conclure que le dazzler reste proche d'un système linéaire en champ acoustique, même lorsqu'on quitte le régime de champ acoustique faible. La deuxième courbe, en rouge, sera discutée plus tard, dans le paragraphe traitant de la détermination de P_0 et de la figure de mérite expérimentale. Nous verrons un peu plus tard que la loi d'efficacité de diffraction issue du modèle des modes couplés représente bien l'efficacité de diffraction en fonction de la puissance de l'impulsion acoustique.

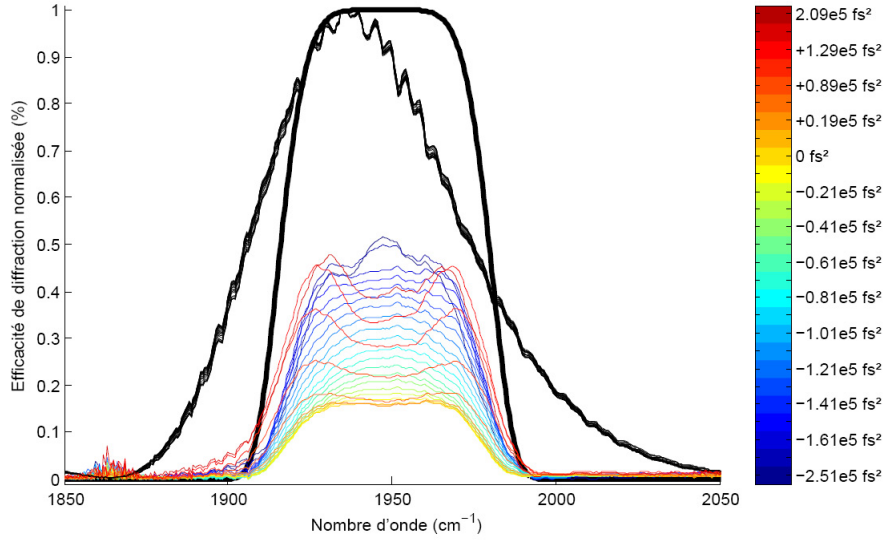


FIGURE 4.27 – Efficacités de diffraction en fonction de l'étirement temporel programmé. A puissance crête constante, l'allongement temporel de l'impulsion acoustique permet d'améliorer l'efficacité de diffraction.

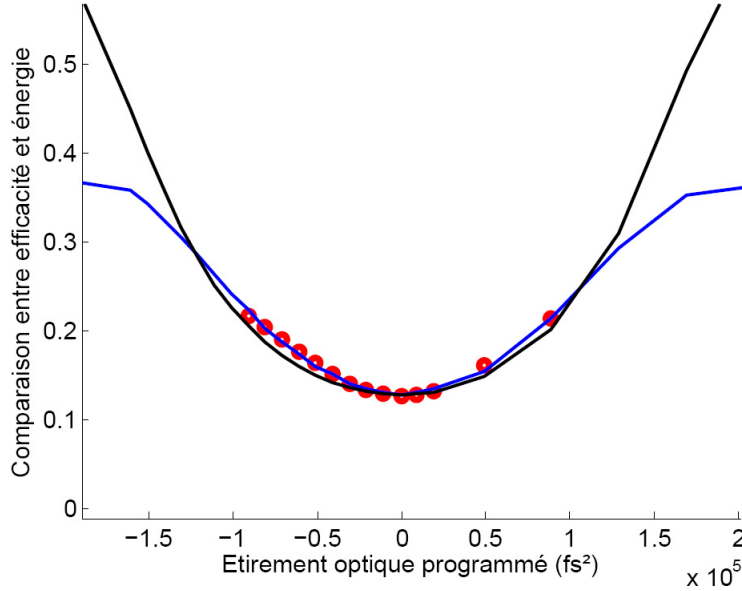


FIGURE 4.28 – Dans la zone du spectre acoustique où la puissance est également répartie, ajustement de l'efficacité de diffraction moyenne par l'efficacité de diffraction théorique prévue dans le modèle des modes couplés. En bleu, efficacité de diffraction moyenne. La valeur ajustée donne $P_0 = 8.3 \text{ W}$, en accord avec la valeur déterminée précédemment de manière plus imprécise.

Diffraction d'impulsions à large spectre Afin d'envisager des expériences de contrôle cohérent s'adressant à des niveaux excités du HbCO, il est nécessaire de pouvoir façonner un spectre couvrant plusieurs transitions vibrationnelles. Or celles-ci sont séparées d'une distance de 25 cm^{-1} environ dans le cas de HbCO. La largeur spectrale précédente n'est donc pas suffisante si l'on souhaite couvrir plus de 3 transitions vibrationnelles. Nous avons ainsi diffracté des champs hypergaussiens d'ordre 3 et de largeur à mi-hauteur de 152 cm^{-1} en amplitude (soit 400 nm à mi-hauteur et de largeur à mi-hauteur de 136 cm^{-1} en intensité), et de largeur à mi-hauteur en amplitude de 240 cm^{-1} (soit 600 nm). En

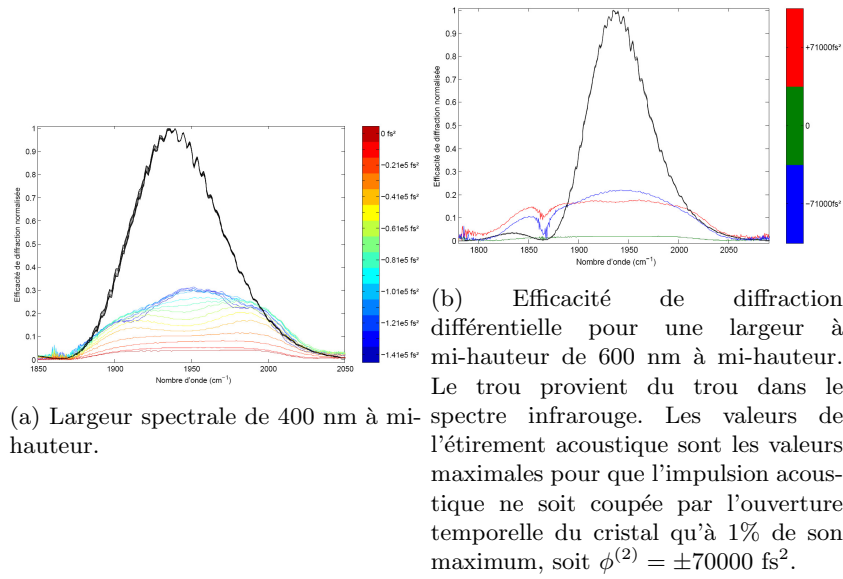


FIGURE 4.29 – Efficacité de diffraction pour des spectres de largeur 152 cm^{-1} (à gauche), et 240 cm^{-1} (à droite).

particulier, l'observation de ces courbes de diffraction montre que l'efficacité de diffraction acousto-optique atteint un rendement de plus de 10% dans le dernier cas.

Détermination de la figure de mérite expérimentale Nous allons extraire des mesures d'efficacité de diffraction pour la bande spectrale de 72 cm^{-1} une estimation de la figure de mérite M_2 . Rappelons que la figure de mérite est une efficacité linéique de diffraction, dont la valeur contient les influences des processus microscopiques à l'oeuvre dans l'interaction acousto-optique : le coefficient élasto-optique (p), densité d'énergie acoustique (vitesse acoustique) etc. Cette valeur est donc importante car elle permet de juger de la qualité du cristal.

Pour une fréquence ω diffractée, l'efficacité de diffraction vaut

$$\eta(\omega) = \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{P(\omega)}{P_0}}\right) \quad (4.63)$$

Où $P(\omega)$ est la puissance de la composante spectrale acoustique vérifiant l'accord de phase pour la fréquence ω). Pour une impulsion hypergaussienne d'ordre 3, le profil d'amplitude montre que nous pouvons supposer, avec une bonne approximation, que la puissance acoustique est à peu près uniformément répartie entre les fréquences optiques dans l'intervalle $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}} = [1914; 1986] \text{ cm}^{-1}$, qui est l'intervalle où l'amplitude acoustique est supérieur à 50% de sa valeur maximale. En conséquence, pour ces fréquences optiques, nous pouvons écrire :

$$P(\omega) = E \cdot \frac{1}{\Delta t_{\frac{1}{2}}} \frac{1}{N} \quad (4.64)$$

Où E est l'énergie totale contenue dans l'impulsion, $\Delta t_{\frac{1}{2}}$ est la largeur à mi-hauteur en énergie de l'impulsion temporelle et $N = \frac{\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}}{\delta\sigma}$ est le nombre de points indépendants programmés par le dazzler, c'est-à-dire l'intervalle $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$ divisé par la résolution spectrale $\delta\sigma$. Nous supposons au travers de cette écriture que toute l'énergie de l'impulsion est contenue dans les fréquences optiques $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$. Si nous comparons (par intégration dans le domaine spectral) l'énergie contenue dans l'impulsion complète et l'énergie contenue dans $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$, nous trouvons une erreur relative inférieure à 1%, ce qui justifie cette approximation. En définitive, nous pouvons relier la valeur de $\eta(\omega)$, sur tout l'intervalle $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$, à la valeur de P_0 à partir de l'énergie E contenue dans l'impulsion acoustique.

$$\langle \eta(\omega) \rangle = \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{E \Delta\sigma_{\frac{1}{2}}}{\Delta t_{\frac{1}{2}} P_0 \delta\sigma}}\right) \quad (4.65)$$

Où $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne $\eta(\omega)$ sur l'intervalle $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$. Anticipant sur les résultats de la fin du chapitre, nous supposerons que la résolution spectrale $\delta\sigma$ vaut 8.3 cm^{-1} . Par ailleurs, l'énergie E croît avec la valeur absolue de l'étirement acoustique. Nous pouvons donc ajuster la courbe de l'efficacité moyenne de diffraction (prise sur l'intervalle $\Delta\sigma_{\frac{1}{2}}$) en fonction de l'étirement temporel de l'impulsion programmée à l'aide de cette formule d'efficacité de diffraction, et déterminer ainsi P_0 . Le résultat de cet ajustement est représenté sur la figure 4.28.

La relation liant M_2 et P_0 étant linéaire, nous calculons ensuite une valeur de $M_2 = 150 \text{ mm}^2 \cdot \text{GW}^{-1}$, en comparaison de valeur théorique de M_2 déterminé par le calcul pour notre dazzler et qui vaut $224 \text{ mm} \cdot \text{GW}^{-1}$. Il n'est cependant

pas surprenant que la valeur réelle de la figure de mérite soit inférieure, puisque le moindre défaut dans le cristal perturbe directement le terme de couplage p et la propagation des faisceaux, ce qui se traduit par une figure de mérite expérimentale moindre. En outre, il n'a pas été tenu compte dans les calculs du coefficient p_{44} , qui pourrait avoir une influence sur la figure de mérite. Par ailleurs, nous pouvons noter que cette valeur a également été déterminée en mesurant la puissance acoustique injectée, et que nous trouvons alors $P_0=8\text{W}$, ce qui est en accord avec la valeur que nous venons de déterminer. En définitive, même pour des efficacités supérieures à 10%, le dazzler continue d'avoir un comportement prédictible en termes d'efficacité de diffraction, ce qui est un résultat très intéressant pour son utilisation. Aux basses puissances, le développement limité du sinus fait bien sûr ressortir que le dazzler est linéaire en champ acoustique dans le cas des faibles puissances acoustiques.

Estimation des pertes d'insertion Nous avons jusqu'ici mesuré la différence d'énergie entre l'impulsion ordinaire transmise modulée et l'impulsion ordinaire transmise non modulée. La quantité pertinente pour l'expérimentateur comprend les pertes en réflexion à l'entrée du cristal pour l'impulsion ordinaire, et les pertes en réflexion en sortie du cristal pour l'impulsion diffractée. Ces pertes d'insertion peuvent être calculées à l'aide des coefficients de Fresnel. Celle-ci sont de l'ordre de 20% (source FASTLITE). Aussi il faut multiplier toutes les efficacités mesurées par 0.8. En définitive, l'efficacité de diffraction a atteint environ 15% pour la diffraction d'un spectre large de 136 cm^{-1} sans déformation, et environ 25 % pour la diffraction d'un spectre de largeur 62 cm^{-1} . Comme nous disposons d'une source infrarouge au LOB de puissance environ $20\mu\text{J}$, il est envisageable aujourd'hui de réaliser des expériences de contrôle cohérent, dans une gamme d'énergie de l'ordre de $2\mu\text{J}$ suffisante [127].

En conclusion, les résultats concernant l'efficacité de diffraction en large bande spectrale constituent une amélioration spectaculaire en comparaison du précédent dazzler infrarouge, puisque l'efficacité de diffraction a été améliorée d'un facteur de l'ordre de 20. L'amélioration de l'efficacité de diffraction est imputable principalement à trois avancées :

- nous avons cadencé la génération d'impulsions acoustiques à 100Hz, autorisant ainsi l'emploi de plus grandes puissances acoustiques à durée d'impulsion fixe
- une méthode de collage efficace, permettant une meilleure transmission de l'impulsion acoustique entre le prisme en TeO_2 et le cristal de calomel, a été trouvée à FASTLITE
- le cristal utilisé possède une figure de mérite expérimentale qui s'approche des valeurs théoriques.

Par ailleurs, il a été vérifié que la loi d'efficacité de diffraction acousto-optique (sinusoïdale), issue du modèle des modes couplées, modélise avec succès le comportement du dazzler infrarouge. Aux faibles énergies acoustiques, c'est-à-dire aux faibles efficacités de diffraction (de l'ordre de 10% [108]), cette loi est naturellement linéaire en champ acoustique. Le bon accord de cette loi d'efficacité de diffraction permet d'envisager un façonnage linéaire, même aux hautes efficacités de diffraction, puisqu'il suffirait alors de pré-compenser cette formule.

4.4.2 Mesures des capacités de façonnage

Cette deuxième partie traite de la caractérisation de la précision du façonnage de l'AOPDF utilisé. Des mesures de fonctions de transfert complexes seront comparées, en amplitude et en phase, aux fonctions de transfert complexes programmées. En programmant une forme particulière d'impulsion longue, un effet spatio-temporel du dazzler sera mis en évidence, qui avait été précédemment relevé dans le cas des dazzler UV [94]. Enfin, l'ouverture temporelle du dazzler sera estimée en comparant le comportement du filtre lorsque toute la fenêtre temporelle est utilisée avec le comportement d'un filtre théorique équivalent (c'est-à-dire de même forme de fenêtre temporelle que le dazzler).

L'AOPDF à large bande de diffraction est avant tout dévolu au contrôle cohérent puisqu'il est optimisé pour avoir une bonne efficacité en diffraction de spectres larges. Les différents résultats de contrôle cohérent font, pour la plupart d'entre eux, appel à un façonnage en phase spectrale plutôt qu'en amplitude ([143, 128, 48]). Une problématique essentielle étant de disposer de suffisamment d'énergie, nous avons inséré un bloc de CaF_2 avant l'AOPDF, ce qui permettra, comme nous l'avons vu, d'améliorer l'efficacité de diffraction. L'AOPDF programme alors une phase quadratique opposée à la phase introduite par le bloc de CaF_2 . Le façonneur constitué du couple CaF_2 et AOPDF bénéficie en effet d'un meilleur rendement en énergie que l'AOPDF pour la production d'impulsions diffractées limitées par transformée de Fourier.

Afin de disposer d'un outil fiable pour envisager de telles expériences, nous avons étudié l'exactitude du façonnage en amplitude et en phase par CPUFTSI. De plus, nous avons intégré le dazzler dans un montage en boucle fermé, comprenant une consigne (la forme du champ souhaité), et un signal de retour, en amplitude et en phase, mesuré par CPUFTSI. Les mesures présentées ici sont des mesures de fonctions de transfert programmées par l'AOPDF, et non du champ infrarouge complet.

Calibration du façonneur

Lorsqu'on effectue une mesure CPUFTSI, on mesure l'amplitude du champ, et la différence de phase $\phi = \phi_1 - \phi_2$ entre les deux bras de l'interféromètre. Lorsqu'on insère l'AOPDF et le cube de CaF_2 dans le bras 1, on introduit une transmission complexe et une mesure CPUFTSI contient :

$$A_s(\omega) = A_0(\omega)\mathcal{E}(\omega) \quad (4.66)$$

$$\phi_s(\omega) = \phi_0(\omega) + (\phi_1 - \phi_2)(\omega) \quad (4.67)$$

Où A_s et ϕ_s sont les signaux mesurés expérimentalement. A_0 est l'amplitude du filtre introduit, ϕ_0 sa phase. La phase ϕ_0 contient la phase quadratique issue du bloc de CaF_2 , et d'éventuels termes de phase spectrale provenant de la transmission complexe du cristal. La première étape pour construire un façonneur programmable (constitué du couple CaF_2 et AOPDF) est de calibrer celui-ci. L'amplitude A_0 est simplement la transmission en énergie du cristal de calomel, et elle est homogène sur la bande spectrale infrarouge considérée : $A_0 = 1$. La calibration du façonneur implique en réalité de programmer une impulsion acoustique telle que la phase du filtre, ϕ_0 , soit nulle. Cette phase, dite de compensation, sera notée ϕ_{comp} [48] :

$$\phi_{comp} = -\phi_0 + \phi_2 - \phi_1 \quad (4.68)$$

Par la suite, lorsque nous désignerons par ϕ_s une phase programmée par le dazzler, nous sous-entendrons que la phase réellement programmée vaut $\phi_s + \phi_{comp}$ et alors le résultat d'une mesure CPUFTSI vaudra :

$$\phi_s + \phi_{comp} + \phi_0 + \phi_1 - \phi_2 = \phi_s \quad (4.69)$$

Nous mesurons donc directement la fonction de transfert complexe programmée par le dazzler, dès lors qu'on a correctement calibré en phase le façonneur complet. Ce procédé a été appliqué auparavant [48].

En définitive, nous programmons une phase quadratique de compensation de l'étirement du CaF_2 , qui a été mesurée à -31000 fs^2 . A l'aide de la CPUFTSI, nous vérifions que la phase spectrale de la fonction de transfert complexe du façonneur constitué du couple AOPDF- CaF_2 est bien nulle. Le résultat est représenté sur la figure 4.30. L'erreur quadratique de la phase spectrale, qui se monte à 2.1%, est probablement due au fait que la fonction de fenêtrage du traitement FTSI est large, et n'isole pas complètement la fonction de corrélation du signal de corrélation provenant de l'absorption des raies de l'eau.

Dans toute la suite, nous programmerons des champs acoustiques $\mathcal{E}_{ac}(\omega)$

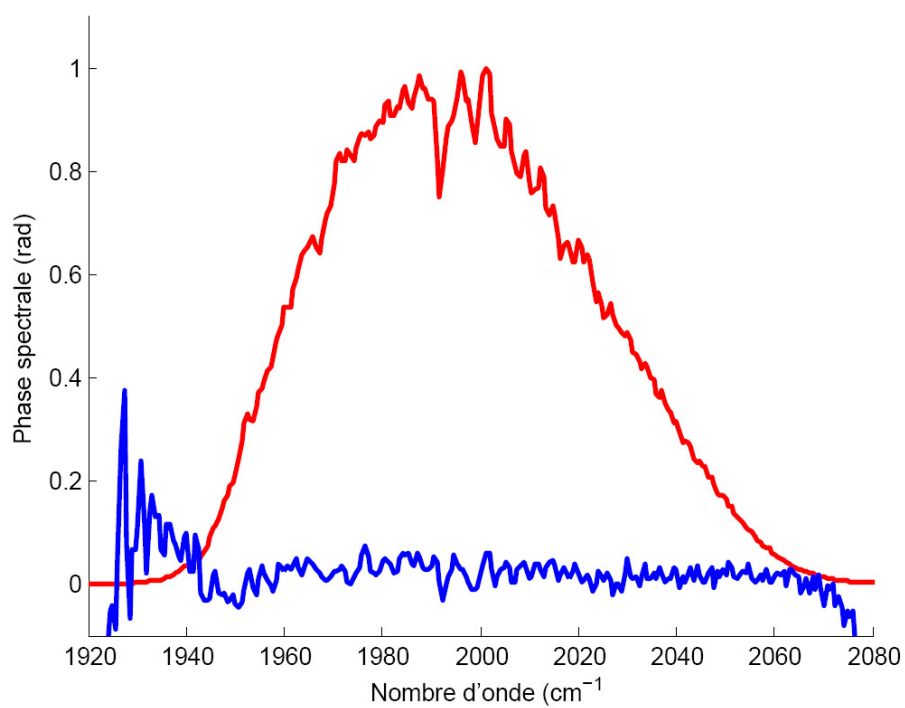


FIGURE 4.30 – Mesure de la phase spectrale (bleu) après la programmation de la phase quadratique de compensation ϕ_{comp} de l'étirement introduit par le cube de CaF_2 . En rouge, spectre de l'impulsion diffractée.

arbitraire. Nous mesurerons :

$$A_s(\omega) = |R(\omega)| |\mathcal{E}(\omega)| \quad (4.70)$$

$$\phi_s(\omega) \quad (4.71)$$

Le résultat d'une mesure CPUFTSI en amplitude n'est donc pas le champ programmé. Nous aurions pu en théorie programmer en amont un filtre acoustique $A_{comp}(\omega) = \frac{1}{|\mathcal{E}(\omega)|}$, ce qui aurait permis d'obtenir une mesure directe de l'amplitude programmée $A(\omega) = A_s(\omega)A_{comp}(\omega)$. Cependant, cela aurait impliqué une perte d'efficacité non négligeable et, de plus, la division par un spectre expérimental aurait introduit du bruit.

Mesure de l'exactitude du façonnage en phase spectrale

Fonction d'erreur Afin d'évaluer l'exactitude du façonnage d'une impulsion, nous comparerons le champ diffracté mesuré par CPUFTSI au champ attendu dans le sens des moindres carrés [33, 93]. Nous mesurerons donc l'exactitude du façonnage d'une impulsion par la quantité ϵ définie :

$$\epsilon = \|E_{exp} - E_{th}\|_2 \cdot \frac{1}{\|E_{th}\|_2} \quad (4.72)$$

$$\epsilon = \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} d\omega |E_{exp}(\omega) - E_{th}(\omega)|^2 \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} d\omega |E_{th}(\omega)|^2 \right]^{1/2}} \quad (4.73)$$

Au premier ordre (c'est-à-dire quand le champ façonné n'est pas trop différent du champ théorique, ce qui sera validé lors de l'analyse des résultats), il est possible d'isoler deux contributions indépendantes participant à cette fonction d'erreur, ϵ_1 et ϵ_2 , définies telles que [33] :

$$\epsilon = [\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2]^{1/2} \quad (4.74)$$

$$\epsilon_1 = \|\delta\phi|E_{th}\|_2 \cdot \frac{1}{\|E_{th}\|_2} \quad (4.75)$$

$$\epsilon_2 = \|\delta|E||E_{th}\|_2 \cdot \frac{1}{\|E_{th}\|_2} \quad (4.76)$$

$$(4.77)$$

Où $\delta\phi$ est la différence des phases spectrales entre la phase attendue théorique et la phase mesurée. Ainsi, ϵ_1 désigne la distance au sens des moindres carrés entre les phases spectrales, pondérées par l'amplitude du champ théorique attendu. De même, $\delta|E|$ désigne la différence des amplitudes spectrales. La quantité ϵ_1 caractérise ainsi l'exactitude du façonnage en phase spectrale, tandis que ϵ_2 est l'erreur quadratique pour les amplitudes spectrales.

Forme de phases spectrales Les capacités en termes d'exactitude de façonnage de phases spectrale ont déjà été étudiées au LOB, par la méthode TEASPIDER [93]. Ces mesures ont été réalisées pour un système en boucle ouverte, et concernaient des phases spectrales polynomiales d'ordre maximal 4. Au cours de ce travail, nous avons mesuré l'exactitude du façonnage en amplitude et en phase. Les phases spectrales programmées seront des marches de phase « douces » en forme de distribution de Fermi-Dirac, de la forme :

$$\phi_{th}(\omega) = \frac{x}{1 + e^{-\frac{\omega - \omega_0}{\alpha}}} \quad (4.78)$$

Les paramètres caractérisant cette marche sont l'amplitude x , la raideur α , le centre ω_0 . Par la suite, nous garderons constant $\omega_0 = 376.73 \text{ ps}^{-1}$ (soit $5 \mu\text{m}$). Le délai de groupe associé s'écrit :

$$\tau_g(\omega) = \frac{x}{\alpha} \cdot \frac{e^{-\frac{\omega - \omega_0}{\alpha}}}{(1 + e^{-\frac{\omega - \omega_0}{\alpha}})^2} \quad (4.79)$$

Et, au voisinage de ω_0 , où le délai de groupe est maximal, nous avons la relation : $\tau_g(\omega \approx \omega_0) = \frac{x}{4\alpha}$. Dans toute la suite, nous noterons ϕ_F une phase spectrale de la forme d'une fonction de Fermi-Dirac.

Mesures de la précision de façonnage

Afin d'examiner la précision de programmation de l'AOPDF, la première fonction de transfert programmée par le façonneur complet est un champ d'amplitude gaussienne de largeur à mi-hauteur 50 cm^{-1} et de phase spectrale une fonction de Fermi-Dirac de paramètres :

- $\alpha = 1 \text{ ps}^{-1}$
- $x = 2 \text{ rad}$
- $\omega_0 = 376.73 \text{ ps}^{-1}$ soit $\lambda_0 = 5 \mu\text{m}$

En réalité, l'AOPDF programme une fonction de transfert :

$$A = |R| \quad (4.80)$$

$$\phi = \phi_{comp} + \phi_{th} \quad (4.81)$$

Mais le façonneur complet possède une fonction de transfert qui vaut :

$$A = |R| \cdot |\mathcal{E}| \quad (4.82)$$

$$\phi = \phi_{th} \quad (4.83)$$

Où $|\mathcal{E}|$ est l'amplitude de l'impulsion infrarouge. Nous pouvons vérifier dans une simulation que le support temporel du champ programmé par le dazzler, c'est-à-dire de phase spectrale $\phi_{comp} + \phi_{th}$, est bien compris dans une fenêtre de largeur 5 ps, qui est l'ouverture temporelle théorique de l'AOPDF utilisé. Le résultat de cette simulation est représenté dans la figure 4.31. L'observation du

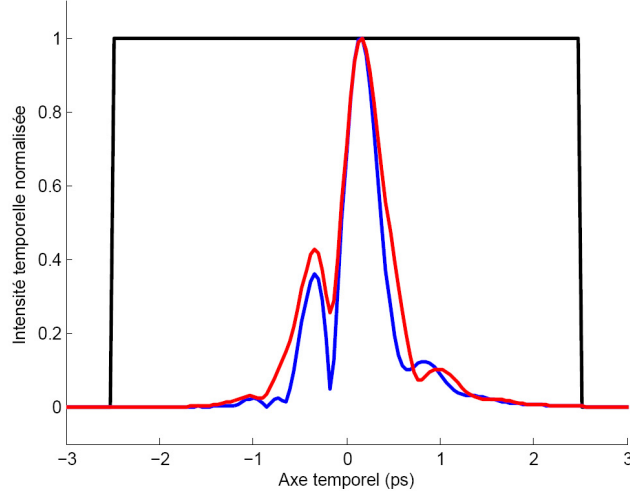


FIGURE 4.31 – En rouge : Intensité temporelle du champ programmé par le dazzler pour $\alpha = 1 \text{ ps}^{-1}$. En bleu : Intensité temporelle d'une impulsion de phase de Fermi-Dirac pour $\alpha = 1 \text{ ps}^{-1}$. En noir : fenêtre temporelle de largeur à mi-hauteur 5 ps. Les deux intensités temporelles sont coupées à moins que 0.19% du maximum.

résultat permet de conclure que, dans ce cas, l'étirement temporel de l'impulsion programmée induit par la phase de compensation est négligeable pour ce qui est de la consommation de l'ouverture temporelle du dazzler.

Mesure en boucle ouverte En boucle ouverte, la mesure de la fonction de transfert donne le résultat représenté sur la figure 4.32. Nous avons comparé dans cette mesure le résultat expérimental à la fonction de transfert complexe théoriquement programmée par le dazzler, qui vaut :

$$R(\omega) \propto |\mathcal{E}_{ac}|(\omega) e^{i\phi_{th}(\omega)} \quad (4.84)$$

Il apparait alors que la précision de la programmation de la phase spectrale vaut $\epsilon_1 = 2.8\%$, ce qui est excellent puisque cette erreur contient les contributions du bruit de la mesure, dont nous avons établi qu'elle est de l'ordre de 2% en phase spectrale. Par ailleurs, la précision du façonnage en amplitude est de l'ordre de $\epsilon_2 = 9.3\%$, ce qui paraît médiocre. En réalité, et comme nous l'avons

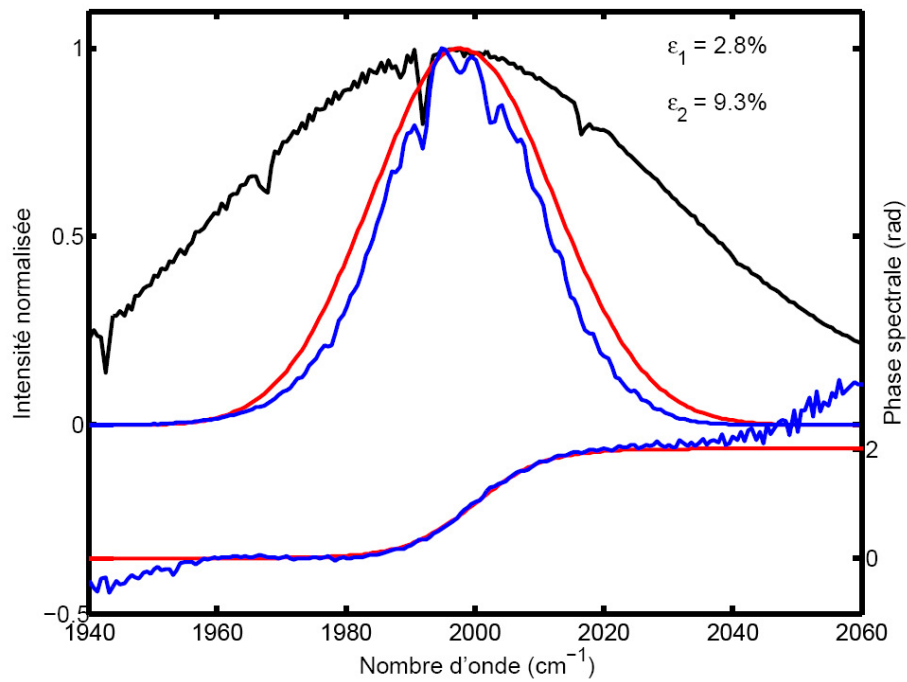


FIGURE 4.32 – Mesure de la fonction de transfert pour $\alpha = 1 \text{ ps}^{-1}$. En bleu : amplitude et phase mesurée, en rouge : amplitude et phase de la fonction de transfert d'un façonneur idéal d'ouverture temporelle valant 5 ps. Si l'accord entre phase spectrale programmée et phase spectrale mesurée est bon ($\epsilon_1 = 2.8\%$), les amplitudes sont différentes, ce qui provient du fait que l'amplitude de la fonction de transfert complète est le produit de l'amplitude programmée par l'amplitude infrarouge incidente.

mentionné, l'amplitude de la fonction de transfert complexe complète est le produit de l'amplitude infrarouge et de l'amplitude programmée par le dazzler : si nous comparons l'amplitude mesurée avec l'amplitude attendue à l'issue du façonnage $|R|(\omega)|\mathcal{E}_i|(\omega)$, nous obtenons en réalité une bien meilleure précision en ϵ_2 , qui vaut alors 4.9%, ce qui est représenté sur la figure 4.33). Il apparaît alors

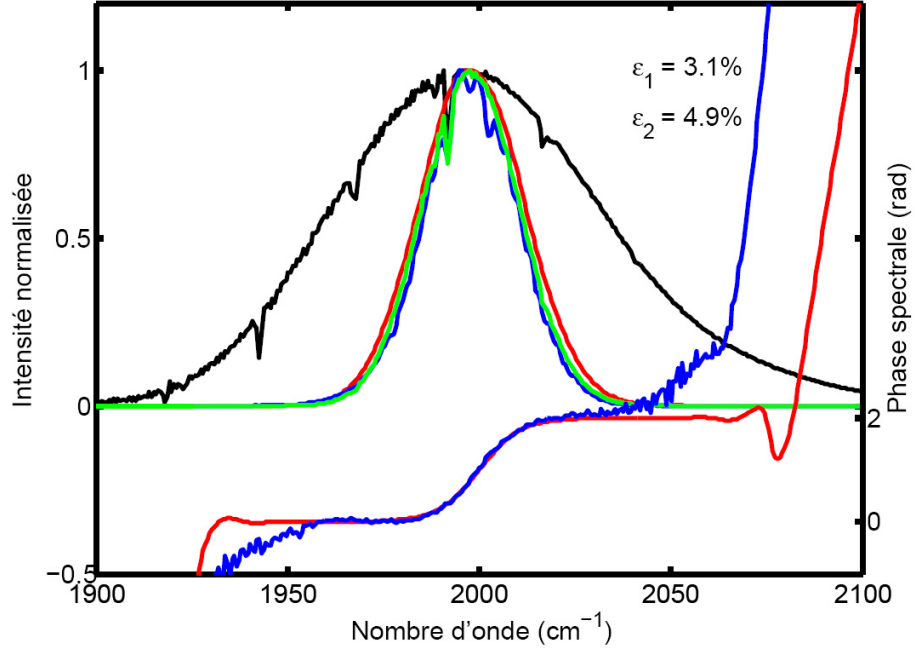


FIGURE 4.33 – Comparaison entre la fonction de transfert acoustique programmée (en rouge), la fonction de transfert complète (en vert), et le champ mesuré (en bleu). La phase spectrale programmée par le dazzler et la phase spectrale introduite par le dispositif complet étant identiques, une des deux est seulement représentée (en rouge). L'erreur $\epsilon_2 = 4.9\%$ mesure l'écart quadratique entre la courbe verte et la courbe bleue (entre l'amplitude de la fonction de transfert du système complet et l'amplitude mesurée).

que la fonction de transfert programmée correspond à une précision totale de $\epsilon = 5.8\%$. Comme l'erreur quadratique introduite par le bruit dans le calcul de ϵ est de l'ordre de 5%, ce que nous avons établi lors de la mesure de la fonction de transfert complexe du bloc de CAF_2 effectuée dans le chapitre 3, nous pouvons en conclure que la précision du façonnage du dazzler est probablement meilleure que 5%.

Mesure en boucle fermée L'objectif est en général de contrôler la forme du champ diffracté. Notons $\mathcal{E}_{obj} = A_{obj}(\omega)e^{i\phi_{obj}(\omega)}$ le champ diffracté souhaité par l'utilisateur. Nous plaçons alors le dazzler dans un dispositif en boucle fermée

de type proportionnel en amplitude et en phase. Pour la première itération 0, le signal de rétro-action s'écrit :

$$\beta_1 = A_{obj} - A_{s0} \quad (4.85)$$

$$\beta_2 = \phi_{obj} - \phi_{s0} \quad (4.86)$$

Où $A_{s0}e^{i\phi_{s0}}$ est la fonction de transfert mesurée lors de la première mesure. Et à l'itération suivante, on programme le champ $i=1$:

$$A_1 = A_{obj} - r_1\beta_1 \quad (4.87)$$

$$\phi_1 = \phi_{obj} - r_2\beta_2 \quad (4.88)$$

Où r_1 et r_2 sont deux constantes pour l'itération 1 qui pondère la rétro-action de type proportionnelle pour les deux grandeurs indépendantes que sont amplitude et phase programmées. Le procédé est répété au cours d'itérations où les constantes r_1 et r_2 sont contrôlés d'une itération à l'autre. L'algorithme converge alors vers le champ programmé si l'erreur initiale n'est pas trop importante. Pour la même fonction de transfert programmé que dans les figures 4.32 et 4.33, la fonction de transfert mesurée après une itération est représentée sur la figure 4.34. Effectuer d'autres itérations n'améliore pas la précision, et ceci illustre le fait que l'AOPDF est un filtre programmable de qualité. L'erreur quadratique totale vaut alors $\epsilon = 5.6\%$, qui est la précision du façonnage en boucle ouverte atteinte

Ces mesures ont donc permis de caractériser la précision de façonnage d'un AOPDF infrarouge en amplitude et en phase. Il apparait que l'AOPDF, pour des impulsions programmées de durée environ 3 ps (cf figure 4.31), se comporte comme un filtre linéaire programmable précis. En tenant compte du fait que l'erreur dans la mesure d'une fonction de transfert est de l'ordre de 5%, il apparait que la précision de façonnage de l'AOPDF est meilleure que 5% pour nos impulsions de durée 3 ps.

D'autre part, ces expériences démontrent expérimentalement que l'introduction d'un étirement temporel raisonnable, afin d'augmenter le rendement du dispositif complet, ne perturbe pas les performances en termes de précision de façonnage. Un choix judicieux à l'avenir pourrait être de constituer un façonneur avec un AOPDF couplé à un élément dispersif choisi, tel que la programmation de la phase de compensation par l'AOPDF préserve l'ouverture temporelle désirée tout en améliorant grandement l'efficacité de diffraction.

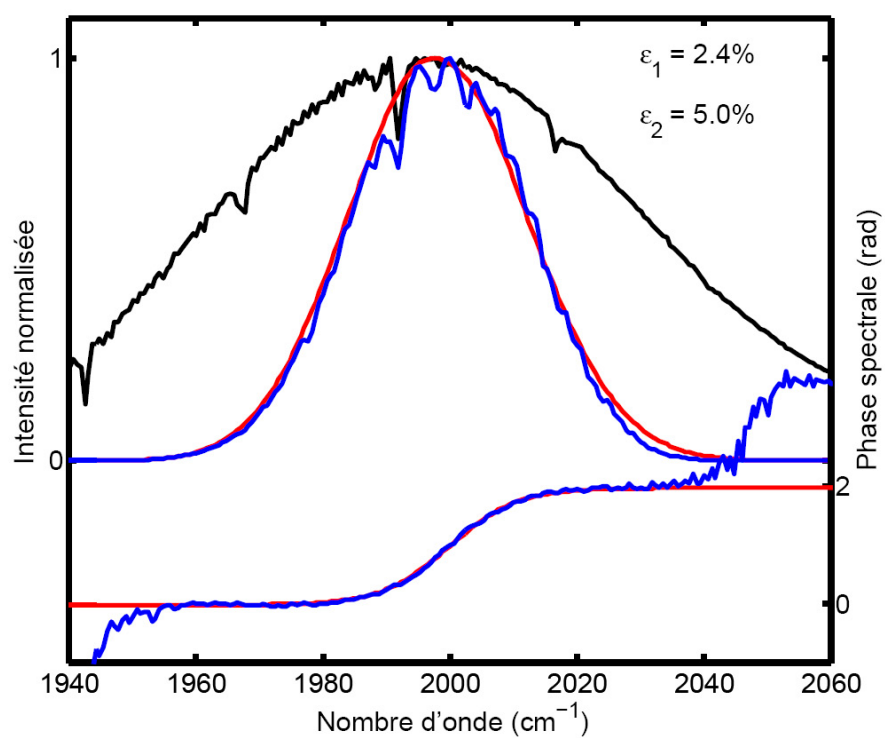


FIGURE 4.34 – Itération $i=1$. Le champ objectif, représenté en rouge, est un champ gaussien de largeur à mi-hauteur en amplitude de 50 cm^{-1} , et de phase spectrale une fonction de Fermi-Dirac où $\alpha = 1 \text{ ps}^{-1}$. En bleu, amplitude et phase spectrale mesurées.

Détermination de l'ouverture temporelle de l'AOPDF infrarouge

Méthode de mesure de l'ouverture temporelle Nous avons montré que, dans un régime de fonctionnement n'utilisant pas complètement l'ouverture temporelle, le dazzler se comporte bien comme un filtre linéaire programmable. Cette partie a pour but de déterminer l'ouverture temporelle de l'AOPDF en étudiant expérimentalement le comportement du dazzler lorsque l'onde acoustique remplit complètement le cristal. Nous programmons alors des impulsions acoustiques volontairement plus longues que la fenêtre temporelle (non apodisée) du cristal, qui vaut 5 ps en théorie (source FASTLITE). Et nous allons comparer le façonnage du système avec le façonnage effectué par un filtre linéaire de même forme d'ouverture temporelle que le dazzler mais de largeur variable : ce filtre sera appelé dans la suite le filtre témoin fictif.

En conséquence, nous comparons le dazzler avec un filtre témoin qui programme dans le domaine temporel une réponse $R(t)$:

$$R(t) \propto E_{ac}(t) \cdot \Pi_T(t) \quad (4.89)$$

Où $\Pi(t)$ est la fonction d'ouverture temporelle :

$$\Pi(t) = 0 \text{ si } |t| \geq \frac{T}{2} \quad (4.90)$$

$$\Pi(t) = 1 \text{ si } |t| < \frac{T}{2} \quad (4.91)$$

$$(4.92)$$

Dans le domaine spectral, cette fonction porte introduit une perte de résolution qui apparait dans un produit de convolution. D'autre part, le filtre produit la phase de compensation et la phase de Fermi ϕ_f , de sorte que le champ produit par le filtre s'écrit :

$$R(\omega) \propto E_{ac}(\omega) e^{i(\phi_f(\omega))} \otimes \sin\left(\frac{T\omega}{2}\right) \quad (4.93)$$

D'après les résultats précédents, l'AOPDF est capable de produire amplitude et phase d'un champ arbitraire à une précision respectivement de 3% et 5% environ lorsque le support temporel de l'impulsion à programmer est contenu dans son ouverture temporelle : ces valeurs d'erreur quadratique mesurent les imprécisions de façonnage provenant de toutes les origines possibles (effets spatio-temporels, inhomogénéité de mesure etc), sauf de l'ouverture temporelle limitée du dazzler puisque le support de l'impulsion programmée est bien plus courte que l'ouverture temporelle. Lorsque l'impulsion à programmer devient trop longue, comme ici, les fonctions d'erreur ϵ_1 et ϵ_2 , qui comparent

le dazzler à un filtre parfait, contiennent deux contributions indépendantes qui proviennent d'une part du fenêtrage temporel, et d'autre part de toutes les autres contributions qui peuvent dégrader la qualité du façonnage. Soit $\beta(\omega)$ l'erreur commise par le dazzler dans le façonnage à la fréquence ω , provenant de toutes les sources possibles sauf l'effet du fenêtrage temporel, on peut écrire :

$$R(\omega) \propto \tilde{\Pi}_0(\omega) \cdot (\mathcal{E}_{ac}(\omega) + \beta(\omega)) \quad (4.94)$$

Où $\tilde{\Pi}_0$, la transformée de Fourier de la fonction d'ouverture temporelle du dazzler, est la fonction qu'on cherche à déterminer. La fonction $\beta(\omega)$ peut dépendre de la forme de l'impulsion programmée puisqu'elle tient compte des effets spatio-temporels, des inhomogénéités de diffraction, etc.

D'autre part, la fonction de transfert du filtre témoin fictif s'écrit :

$$R(\omega) \propto \tilde{\Pi}(\omega) \cdot \mathcal{E}_{ac}(\omega) \quad (4.95)$$

Lorsqu'on compare les fonctions de transfert du dazzler et du filtre témoin fictif, on calcule la fonction de transfert différentielle $\delta R(\omega)$ qui s'écrit :

$$\delta R(\omega) = (\tilde{\Pi}_0 - \tilde{\Pi}) \cdot (\omega) \mathcal{E}_{ac}(\omega) + \tilde{\Pi}_0(\omega) \cdot \beta(\omega) \quad (4.96)$$

Comme $\tilde{\Pi}_0(\omega) \cdot \beta(\omega)$ est indépendant de la largeur du filtre témoin, la fonction δR est minimale lorsque l'ouverture temporelle du filtre témoin vaut celle du dazzler. Nous vérifierons que la largeur de l'ouverture temporelle déterminée par la méthode que nous venons de décrire ne dépend pas de la forme de l'impulsion programmée, ce qui valide le fait que nous mesurons rigoureusement l'ouverture temporelle du dazzler.

Pour cette dernière partie, nous redéfinissons les erreurs quadratiques ϵ_{t1} et ϵ_{t2} : celles-ci comparent, au sens de l'erreur quadratique, l'impulsion façonnée par le dazzler avec l'impulsion façonnée produite par le filtre témoin équivalent, et ces erreurs sont donc fonction de T , l'ouverture temporelle du filtre fictif :

$$\epsilon_t(T) = [\epsilon_{t1}(T)^2 + \epsilon_{t2}(T)^2]^{1/2} \quad (4.97)$$

$$\epsilon_{t1}(T) = \|\delta\phi(T)|E_t|\|_2 \quad (4.98)$$

$$\epsilon_{t2}(T) = \|\delta|E|(T)|E_t|\|_2 \quad (4.99)$$

$$(4.100)$$

Où $E_t(\omega) = |E_t(\omega)|e^{i\phi_t(\omega)}$ est l'impulsion façonnée produite par le filtre témoin fictif. Afin de mesurer l'ouverture temporelle de l'AOPDF, nous calculons les erreurs $\epsilon_{t1}(T)$ et $\epsilon_{t2}(T)$. Le minimum, dont nous vérifierons qu'il est bien situé

au même point pour les deux fonctions, correspondra au minimum de la fonction de transfert différentielle, et fournira la valeur de l'ouverture temporelle de l'AOPDF.

Résultats expérimentaux Expérimentalement, comparons le dazzler avec le filtre témoin fictif pour la programmation d'une phase spectrale en forme de fonction de Fermi de paramètre $\alpha = 0.4 \text{ ps}^{-1}$. Comme nous l'avons mentionné, les deux impulsions temporelles, selon qu'on compte ou non la phase de compensation ϕ_{comp} , sont légèrement différentes. Une simulation, dont le résultat est représenté sur la figure 4.35, montre que l'intensité temporelle de l'impulsion est coupée à 3.3% du maximum par l'ouverture du filtre dans le cas où ϕ_{comp} est ajouté, et à 3% du maximum dans le cas où seule la phase de Fermi est programmée. Aussi nous négligerons cette différence par la suite pour simplifier

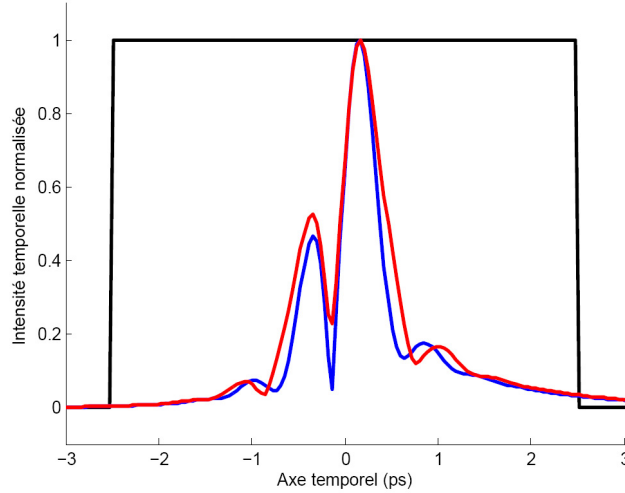


FIGURE 4.35 – En rouge : Intensité temporelle du champ programmé pour $\alpha = 0.4 \text{ ps}^{-1}$. En noir : fenêtre temporelle carrée de largeur à mi-hauteur 5 ps.

la démarche.

Nous représentons la mesure directe de la fonction de transfert dans la figure 4.36, comparée à la fonction de transfert attendue pour un filtre linéaire d'ouverture temporelle de 5 ps. Les fonctions d'erreur ϵ_1 et ϵ_2 mesurent l'écart du façonnage en phase spectrale et en amplitude à la valeur attendue, qu'on obtiendrait pour un filtre sans erreur $\beta(\omega)$ et d'ouverture temporelle de 5 ps. Comme on s'y attend, ces fonctions d'erreur deviennent grandes, traduisant le fait que l'impulsion programmée est plus longue que la fenêtre de façonnage. On peut remarquer par ailleurs un trou dans le spectre diffracté au point où la pente de la phase spectrale est maximale, à 2000 cm^{-1} . En effet, à cette fréquence optique, le délai de groupe est maximal et vaut $\tau_g(\omega) = \frac{2}{4\alpha} = 1.25$

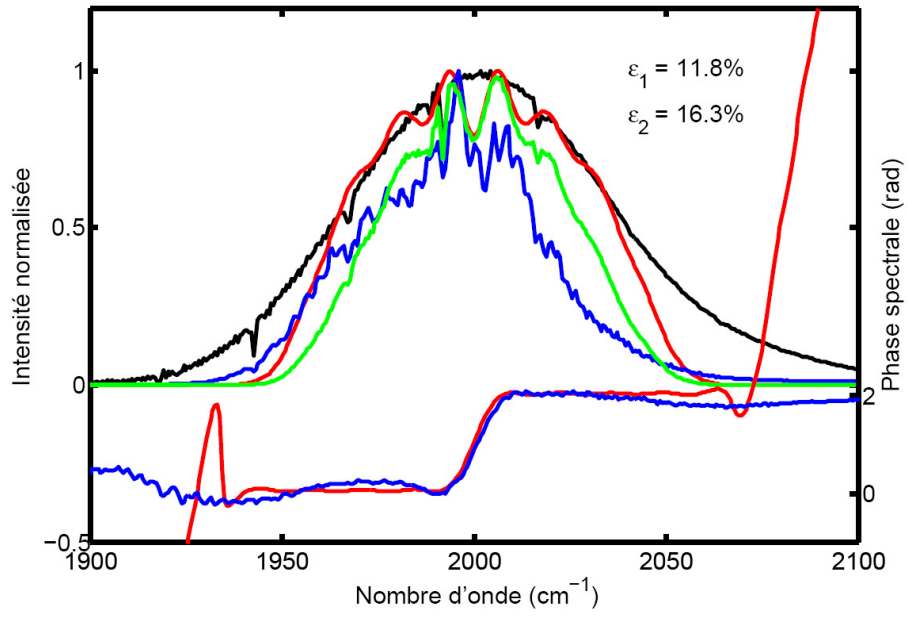


FIGURE 4.36 – Mesure directe de la fonction de transfert complexe dont la phase est une fonction de Fermi de 2 rad et de paramètre $\alpha = 0.4 \text{ ps}^{-1}$. En bleu, la mesure CPUFTSI. En vert : le spectre attendu en boucle ouverte, proportionnel au produit du spectre acoustique produit par un filtre d'ouverture temporelle 58 ps (en rouge) et du spectre incident (en noir), pour un filtre équivalent de 5 ps d'ouverture temporelle. La phase spectrale mesurée est en bleu, et la phase spectrale produite par le filtre d'ouverture 5 ps est en rouge. Les erreurs ϵ_1 et ϵ_2 sont supérieures aux erreurs trouvées précédemment (cf 4.33), ce qui signifie que l'ouverture temporelle de l'AOPDF est inférieure à 5 ps.

ps. La fréquence spectrale associée à ce délai de groupe, de nombre d'onde 2000 cm^{-1} , est donc moins diffractée que les autres fréquences. Ce phénomène a déjà été étudié dans un dazzler UV [94].

Il est possible d'améliorer notablement la précision du façonnage en phase spectrale en plaçant le dazzler en boucle fermée. La figure 4.37 montre le résultat au bout de 5 itérations. La comparaison entre la phase produite par le dazzler et la phase introduite par un filtre d'ouverture temporelle de 5 ps est significativement améliorée. En ce qui concerne l'amplitude façonnée, les itérations ne permettent pas de rejoindre une précision de façonnage équivalente à un filtre de même largeur. Cependant itérer en boucle fermée n'est pas pertinent pour cette étude car nous demandons au dazzler de produire une fonction de transfert s'approchant de l'objectif, mais avec une ouverture temporelle limitée. Le résultat n'est pas interprétable d'un point de vue quantitatif.

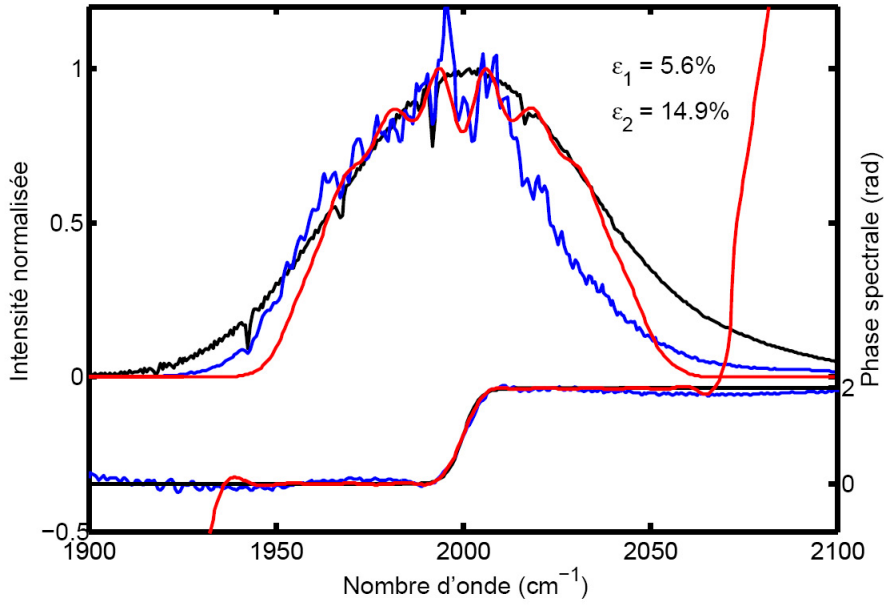


FIGURE 4.37 – Mesure de la fonction de transfert au bout de 5 itérations pour $\alpha = 0.4 \text{ ps}^{-1}$. En bleu, mesure du champ par CPUFTSI. En rouge, spectre et phase attendus produit par un filtre d'ouverture temporelle de 5 ps. Par rapport à la figure 4.36, on peut noter que la programmation de la phase spectrale a été largement améliorée.

Dans un premier temps, comparons le façonnage direct en phase spectrale effectué par le dazzler et par le filtre témoin fictif d'ouverture temporelle variable T . Nous calculons la quantité $\epsilon_{t1}(T)$ pour la fonction $\delta R(\omega)$, le résultat étant représenté sur la figure 4.38. Cette courbe présente un minimum pour $T = 3.9 \text{ ps}$. Interprétons ce résultat :

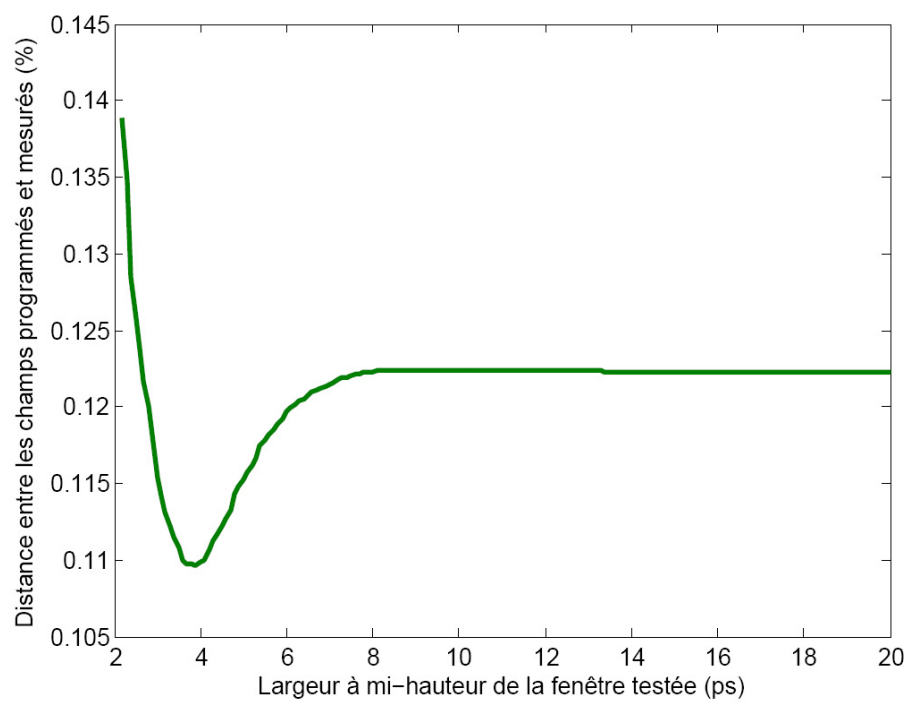


FIGURE 4.38 – Comparaison au sens des moindres carrés entre la phase produite par le dazzler et un façonneur témoin fictif programmant $\phi_{comp} + \phi_s$ en fonction de la largeur T du filtre. Le minimum de cette courbe est situé en 3.9 ps environ.

- $T \in [2.1 : 3.9]$ ps : l'ouverture temporelle du filtre témoin est plus petite que celle de l'AOPDF. En conséquence, plus T est petit, plus la phase spectrale produite par le filtre témoin est différente de la phase souhaitée, et donc plus la fonction d'erreur $\epsilon_1(T)$ est grande.
- en $T = 3.9$ ps, les filtres témoin et réel ont la même ouverture temporelle et la fonction $\delta R(\omega)$ a une fonction d'erreur ϵ_1 minimale. Le fait que la valeur de $\epsilon_1(T)$ ne soit pas nulle provient de l'erreur ϵ , qui caractérise les imprécisions du façonnage en phase spectrale par le dazzler provenant d'effets divers (effets spatio-temporels etc), hormis l'effet de l'ouverture temporelle limitée.
- si $T \in [3.9 : 8]$ ps : l'ouverture temporelle du filtre témoin fictif augmente et limite donc de moins en moins l'exactitude du façonnage de l'impulsion programmée, à l'inverse du façonnage effectué par le dazzler. La fonction d'erreur $\epsilon_1(T)$ croît donc, parce que le filtre témoin fictif se comporte comme un meilleur filtre que le dazzler. Au bout de 8 ps, l'augmentation de T n'a plus d'influence car le support de l'impulsion programmée vaut environ 8 ps, et qu'on n'améliore donc plus la précision du façonnage par le filtre.

Effectuons le même traitement de comparaison du façonnage en amplitude avec celui d'un filtre équivalent fictif, au travers du calcul de la quantité $\epsilon_2(T)$. Le résultat est représenté dans la figure 4.39. Bien que la précision de façonnage en amplitude soit sensiblement moins bonne que la précision de façonnage en phase, le minimum de la courbe est situé en 4 ps environ également.

Bien que nous n'en présentions pas les résultats ici, nous avons vérifié par ailleurs que cette valeur d'ouverture temporelle de 4 ps environ reste identique si on effectue la même expériences pour d'autres paramètres α impliquant des impulsions programmées plus longues (et donc des erreurs $\beta(\omega)$ différentes). Nous avons par exemple effectué la même expérience pour deux impulsions de phase spectrale de Fermi de paramètre :

- $\alpha = 0.2 \text{ ps}^{-1}$, impliquant un délai de groupe maximal de 10 ps
- $\alpha = 0.1 \text{ ps}^{-1}$, impliquant un délai de groupe maximal de 20 ps

Ces expériences ont toutes fourni la même valeur d'ouverture temporelle de l'AOPDF, qui vaut en moyenne 4 ps. La résolution spectrale déterminée par cette méthode vaut donc $\delta\sigma = \frac{1}{cT} = 8.3 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur extrapolée à partir de nos mesures de transmission différentielle en régime monochromatique, qui valait 8 cm^{-1} environ.

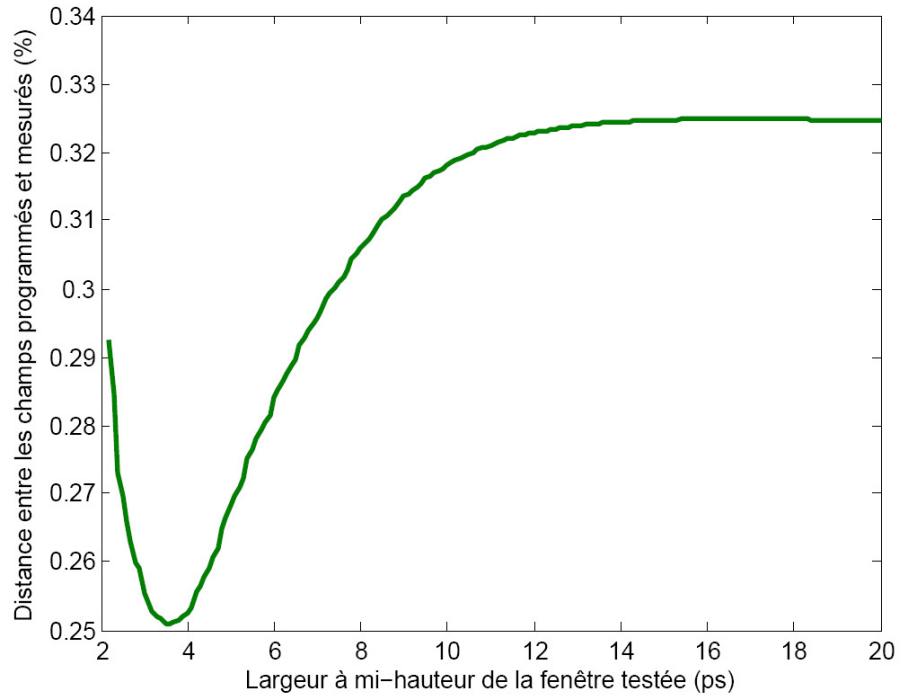


FIGURE 4.39 – Comparaison en amplitude

Discussion sur l'ouverture temporelle

Une explication possible à cette ouverture temporelle moindre qu'attendue pourrait provenir du « walk-off » optique, dont nous avons jusque là négligé les effets. Comme nous l'avons écrit dans la partie précédente, la résolution spectrale est proportionnelle au nombre de traits du réseau de Bragg vu par l'onde optique. A cause du « walk-off » optique de l'impulsion diffractée et d'une taille de faisceau optique trop petite, le nombre de traits vu par les différents chemins de cohérence, le long desquels se construit le processus d'interférence permettant d'obtenir le nombre de traits du réseau, est différent selon le point d'entrée dans le cristal. De récents calculs effectués au sein de FASTLITE (source : communication interne) ont confirmé cette hypothèse et validé que, pour notre configuration expérimentale, une perte de résolution spectrale de 20% est attendue.

Ceci explique donc l'origine de notre perte de résolution spectrale. En réalité, cet effet peut être éliminé en ajustant la taille du faisceau infrarouge au faisceau acoustique. Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur du faisceau vaut 1.1 mm, tandis que la largeur du faisceau acoustique vaut 3.2 mm. Il suffirait donc, probablement, d'ajuster la taille du faisceau optique à environ 3 mm pour obtenir la résolution prévue de 5.5 cm^{-1} .

Discussion sur les inhomogénéités de diffraction

Enfin, nous pouvons signaler un effet qui semble général, qui affecte les spectres diffractés précédemment étudiés. Sur la figure 4.36 sont représentées les fonctions de transferts mesurées pour des impulsions longues, de paramètres $\alpha = 0.2 \text{ ps}^{-1}$ et $\alpha = 0.1 \text{ ps}^{-1}$. L'examen des spectres diffractés révèle une inho-

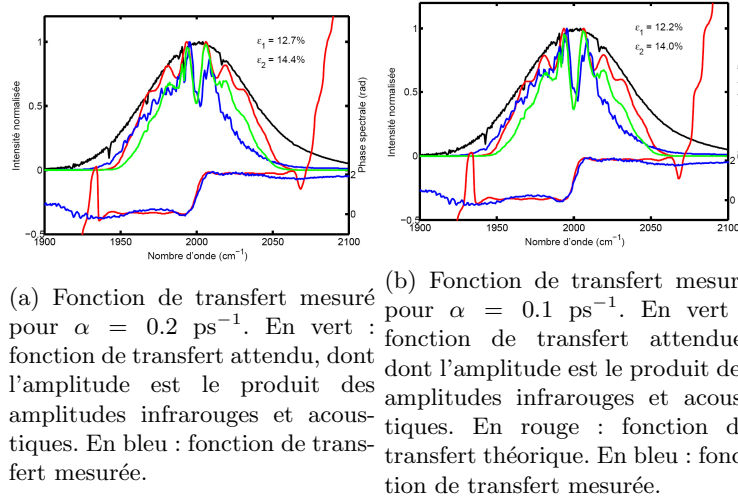


FIGURE 4.40 – Observation de l'inhomogénéité de diffraction pour des impulsions acoustiques plus longues que le cristal. Le trou central dans les spectres s'explique par la coupure de l'impulsion acoustique dans le domaine temporel, ce qui est attendu et l'amplitude de ce trou croît avec la durée de l'impulsion.

mogénéité de diffraction générale, qui privilégie les basses énergies (1900 cm^{-1}) plutôt que les hautes énergies. Ceci reste inexpliqué à ce jour. Il est possible que cela provienne de l'assymétrie de l'intensité de la partie analytique du champ acoustique programmé, comme représentée sur la figure 4.35.

En conclusion, l'AOPDF infrarouge que nous avons caractérisé est un façonneur linéaire programmable précis, de bonne efficacité de diffraction, et d'ouverture temporelle valant 4 ps , ce qui mène à une résolution spectrale $\delta\sigma = \frac{1}{cT} = 8.3 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat n'a pas été déterminé par une mesure directe de la résolution spectrale en phase mais par une méthode originale, et la mesure directe d'une réponse percussionnelle en phase spectrale, en programmant par exemple la somme de deux phases spectrales en forme de fonction de Fermi opposées pourra être effectuée dans le futur pour mesurer directement cette résolution spectrale en phase spectrale. Il a également été montré que la précision du façonnage est meilleure que 5%. Par ailleurs, l'efficacité de diffraction atteint 20% pour une largeur de bande spectrale à mi-hauteur de 100 cm^{-1} , ce qui est une amélioration d'un facteur 20 par rapport aux précédents résultats. En conséquence, et grâce, en

particulier, à la facilité de mise en place des AOPDF en général, l'AOPDF infrarouge que nous avons caractérisé parait parfaitement adapté à la mise en place d'expérience de contrôle cohérent dans le moyen infrarouge lorsque la durée de cohérence du système est d'une durée inférieure à 4 ps.

Chapitre 5

Expérience de spectroscopie bidimensionnelle cohérente en géométrie pompe-sonde

Au cours de ce chapitre, nous décrirons les caractéristiques du spectromètre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde qui a été construit lors de ce travail de thèse. Ce spectromètre combine une très bonne résolution spectrale de 1 cm^{-1} selon les deux dimensions spectrales. Cette résolution spectrale pourra être améliorée d'un facteur 2 sans difficulté en changeant de réseau. Par ailleurs, ce spectromètre permet des acquisitions automatisées rapides, de l'ordre de 30s pour une mesure de spectre à la résolution spectrale mentionnée. Cette vitesse de mesure pourra également être augmentée dans un futur immédiat. Enfin, signalons un dernier point important, qui constitue une avancée intéressante proposée au cours de ce travail : habituellement, un traitement numérique post-expérimental appelé « phasing » est nécessaire afin de calibrer le spectre bidimensionnel en délai et en phase : ce traitement nécessite l'acquisition d'un spectre pompe-sonde classique avec un très bon rapport signal-sur-bruit. Dans les meilleurs cas recensés dans la littérature, ces méthodes indirectes aboutissent à une précision meilleure que 100as. Des techniques de détermination directe, sans spectre pompe-sonde de référence, ont été proposées ces dernières années, et proposent une précision de 1fs, ce qui est grandement suffisant pour beaucoup d'applications mais pas l'étude que nous voulons mener. Notre spectromètre présente la particularité de procéder à cette calibration de manière itérative au cours de l'expérience, à une précision potentielle meilleure que 100as, et qui n'oblige plus à effectuer une mesure de spectre pompe-sonde de référence.

Dans la première section seront mentionnés les principes qui gouvernent le

bon fonctionnement d'un spectromètre. Nous détaillerons également les simplifications apportées par la géométrie pompe-sonde, puis nous discuterons de la stratégie de mesure automatisée des spectres. La seconde partie sera consacrée à la résolution d'une des deux grandes problématiques expérimentales, qui est la mesure de la variation du délai entre deux impulsions. Il existe aujourd'hui de nombreuses techniques pour résoudre cette problématique, et nous avons implémenté une technique simple, robuste, et de précision d'environ 60 as. La deuxième difficulté expérimentale, qui consiste en la détermination précise du délai nul et du déphasage constant entre deux impulsions, fera l'objet de la troisième partie. Enfin, la dernière partie traitera du bruit issu de l'expérience, et de la technique adoptée pour en éliminer une grande partie.

5.1 Introduction et problématiques

Au cours de cette partie, la construction de notre expérience de spectroscopie bidimensionnelle cohérente en géométrie pompe-sonde sera détaillée. Nous commencerons par une revue des signaux expérimentaux accessibles.

Rappels

Comme nous l'avons détaillé dans le premier chapitre, une expérience de spectroscopie bidimensionnelle dans le domaine temporel échantillonne, selon les axes t et τ , un signal expérimental bidimensionnel provenant d'une fonction réponse expérimentale $R^{(3)}(\tau, T, t)$.

Parler d'échantillonnage est une approximation qui provient de l'approximation impulsionnelle : en réalité, le dipôle d'ordre trois est issu d'un triple produit de convolution temporel des trois impulsions impliquées avec la fonction $R^{(3)}(\tau, T, t)$, par définition de la fonction réponse ordonnée en temps. Par ailleurs, le signal expérimental collecté est en réalité un signal de détection homodyne du champ rayonné par ce dipôle non-linéaire par l'oscillateur local (qui joue aussi le rôle de troisième impulsion excitatrice dans la géométrie pompe-sonde). Donc, de manière générale, quatre impulsions sont impliquées, dont la dernière, dite impulsion d'oscillateur local, sert à la détection homodyne du champ rayonné par la polarisation d'ordre 3 étudiée. L'agencement temporel des impulsions est alors paramétré par les trois temps d'attente que sont τ , T , et t_{LO} , délai entre la sonde et l'impulsion homodyne de référence.

Si l'on suppose l'approximation impulsive vérifiée, alors un champ rayonné par un chemin de cohérence quelconque s'écrit :

$$\mathcal{E}^{(3)}(t) = \frac{\partial}{\partial t} R^{(3)}(\tau, T, t) e^{i \sum_{i=1}^3 \Phi_i} \quad (5.1)$$

Où $\Phi_i = \epsilon(i)(\vec{k}_i \vec{r} + \phi_i)$ est la phase apportée par l'impulsion numéro i participant au dipôle, et où $\epsilon(i) = \pm 1$ selon que le chemin de cohérence implique une résonance avec la partie analytique $\mathcal{E}_i(t)$ ou $\mathcal{E}_i^*(t)$ avec le champ exciteur $E_i(t)$ considéré. Le dipôle rayonnant est modulé par un terme de phase constant, qui en particulier sensible à la disposition spatiale des impulsions et à la CEP de celles-ci au moment de l'interaction non-linéaire.

Notre expérience de spectroscopie en géométrie pompe-sonde mesure une fonction réponse particulière, qui provient de la permutation intrinsèque entre les deux impulsions de pompe. Nous nous placerons toujours dans le cas $T \geq 0$ et $\tau \geq 0$ (cf Figure 5.1). Aussi, la fonction réponse que nous étudions s'écrit :

$$R_{ps}^{(3)}(\tau, T, t) = [R_1 + R_2 + R_3](\tau, T, t) + [R_7 + R_8 + R_9](-\tau, T, t) \quad (5.2)$$

$$R_{ps}^{(3)}(\tau, T, t) = R_R(\tau, T, t) + R_{NR}(-\tau, T, t) \quad (5.3)$$

Rappelons également que :

- le cas $T = 0$ ps sera en fait évité pour ne pas impliquer d'autres chemins de cohérence dans la fonction réponse : les mesures à $T = 0$ ps seront en fait réalisées à $T = 0.1$ ps.
- l'apparente complexité de la fonction réponse d'une expérience en géométrie pompe-sonde se justifie en rappelant que cette fonction réponse permet la production directe de spectres bidimensionnels d'absorption, tandis qu'il faut additionner deux mesures BOXCARS (ce qui introduit de nombreuses difficultés).

Dans toute la suite, et afin d'alléger les notations, nous noterons $S(\tau, t)$ le résultat d'une mesure de spectroscopie bidimensionnelle. Dans l'espace de Fourier pour la variable t (où l'expression de la partie interférométrique du signal quadratique est un simple produit), le signal expérimental s'écrit :

$$\Re(i\omega_t R^{(3)}(\tau, T, \omega_t) \cdot \mathcal{E}_{LO}(\omega_t)^*) \quad (5.4)$$

Dans le cas de la géométrie BOXCARS, où la mesure du champ complexe rayonné est nécessaire pour obtenir des spectres absorptifs, il est nécessaire d'extraire le champ complexe par FTSI pour aboutir au spectre absorptif. Dans le cas de la géométrie pompe-sonde, on collecte ce signal pour un délai nul entre oscillateur local et champ rayonné. Résumons les différents résultats extraits du signal bidimensionnel expérimental dans le tableau 5.1 : pour les mesures BOXCARS, l'utilisateur mesure des champs complexes (pour ensuite extraire l'absorption), pour la géométrie pompe-sonde, l'utilisateur mesure l'absorption.

Expérience	$S(\tau, T, \omega_t)$
BOXCARS $\tau > 0$	$\mathcal{E}_R^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$
BOXCARS $\tau < 0$	$\mathcal{E}_{NR}^{(3)}(\tau, T, \omega_t)$
Pompe-sonde $\tau > 0$	$\Re \left[\mathcal{E}_{LO}^*(\omega_t) \cdot (\mathcal{E}_R^{(3)}(\tau, T, \omega_t) + \mathcal{E}_{NR}^{(3)}(-\tau, T, \omega_t)) \right]$

Dans toute la suite, nous noterons $S(\tau, \omega_t)$ le résultat d'une mesure bidimensionnelle, c'est-à-dire le champ complexe dans le cas de mesures BOXCARS, où l'absorption dans le cas de la géométrie pompe-sonde.

5.1.1 Dimensionnement de l'expérience

Quelle que soit la contribution à la susceptibilité non-linéaire que l'on souhaite isoler, une expérience de spectroscopie bidimensionnelle dans le domaine temporel revient toujours à obtenir la transformée de Fourier selon les délais τ et t du résultat expérimental $S(\tau, t)$. La transformée de Fourier selon t est en général réalisée optiquement à l'aide d'un spectromètre multiplexé, qui sera dans notre cas le spectromètre CPU. Nous appellerons dans la suite ω_t l'axe des fréquences du spectromètre CPU. Il ne reste donc plus qu'à réaliser une expérience de spectroscopie par transformée de Fourier selon le délai τ , c'est-à-dire :

- collecter une carte expérimentale $S(\tau, \omega_t)$ en faisant varier τ
- calculer la carte $S(\omega_\tau, \omega_t)$ par transformée de Fourier selon τ

Quelques considérations courantes de spectroscopie par transformée de Fourier permettent alors de calibrer l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle [49] :

1. la résolution selon ω_τ est inversement proportionnelle à la longueur de la fenêtre temporelle d'acquisition selon τ , $\Delta\tau$. Une résolution de 1cm^{-1} selon ω_τ implique un intervalle $\Delta\tau = 30$ ps.
2. afin d'éviter tout phénomène de recouvrement de spectre (selon ω_τ), la fréquence d'échantillonnage de la variable τ doit vérifier au moins le critère de Shannon-Nyquist. Cette condition revient à une condition fixant une vitesse maximale pour le moteur. En effet, soit dt la période d'échantillonnage ($dt=1\text{ms}$), et v la vitesse du moteur, alors la variation δ de chemin optique entre deux échantillons s'écrit $\delta = 2v \cdot dt$. Le pas d'échantillonnage du délai optique vaut alors $d\tau = \frac{\delta}{c}$. Le critère de Shannon-Nyquist impose de prendre au moins deux points par franges temporelles : pour un nombre d'onde σ_0 central, la période des oscillations vaut $T_0 = \frac{1}{\sigma_0}$. En conclusion, la vitesse maximale du moteur vaut donc $v = \frac{1}{4\sigma_0 dt}$. Pour une valeur de $\sigma_0 = 2000\text{cm}^{-1}$, la vitesse maximale du moteur vaut 1.3mm.s^{-1} .
3. chaque spectre est le résultat d'un calcul de transformée de Fourier selon τ . Il faut donc être très attentif aux points τ_i auxquels on collecte les

échantillons $S(\tau_i, \omega_t)$. Ce problème est découpé en deux parties qui sont la détermination du délai nul, et la mesure précise de la variation du délai τ .

4. la fonction réponse mesurée est modulée par un terme de phase constant qui aura pour effet de distordre les taches de résonance dans les spectres. Par ailleurs, une imprécision dans la détermination du délai nul $\tau = 0$ aura le même effet, dit « phase-twist », qu’une modulation de phase constante.

S’il est assez habituel de se contenter d’une précision de connaissance du délai de $\frac{\pi}{10}$ [13] (ce qui correspond à une précision en délai de $\frac{\lambda}{20}$, soit, dans l’infrarouge à 1950cm^{-1} , de 0.85fs), cette précision n’est autre que la traduction du maintien d’un bon contraste de franges dans des signaux interférométriques. Un tel critère de précision suffit à révéler des couplages directs entre dimères, qui, lorsqu’ils existent, apparaissent sous la forme de taches non-diagonales et dont l’existence est bien souvent une information suffisante. Mais il est insuffisant lorsqu’on étudie le couplage indirect des vibrations avec la surface de potentiel entière, couplage dont l’étude consiste en l’analyse quantitative de la forme des taches diagonales. Or, une imprécision de l’ordre de $\pm 1\text{ fs}$ entraîne une distorsion de ces taches de résonances non négligeable [4], et ces distorsions ressemblent au signal utile qu’on souhaite observer [67]. En définitive, la précision requise pour étudier correctement la forme des taches est de l’ordre de 0.1 fs en délai [3], et de 0.1rad en phase [6] : ceci constituera notre cahier des charges final pour la réalisation d’expériences de spectroscopie bidimensionnelle.

5.1.2 Simplifications dues à la géométrie pompe-sonde

Simplification concernant la mesure des délais

La stabilisation des deux délais τ et t_{LO} est cruciale, celle de T ne l’est pas. Par exemple, une erreur périodique dans la connaissance du délai τ donne lieu à des pics « fantômes » (« ghost peaks ») [61] et, plus généralement, une imprécision dans la mesure de τ sont responsables de distorsions des taches de résonance ainsi que du déplacement de ces taches [73].

Dans la géométrie BOXCARS, les impulsions de sonde et d’oscillateur local sont distinctes et l’utilisateur collecte les franges d’interférences spectrales entre le champ rayonné et l’impulsion d’oscillateur local : les fluctuations de t_{LO} induisent une perte de contraste, c’est-à-dire à une diminution du rapport signal-à-bruit (voire une disparition du signal). Dans l’expérience de spectroscopie en géométrie pompe-sonde, l’impulsion de sonde sert aussi d’oscillateur local. Le délai t_{LO} est d’office nul et il ne reste qu’à maîtriser le seul délai τ , ce qui constitue une simplification expérimentale considérable, en plus, bien sûr, de la simplicité d’alignement (cf figure 5.1).

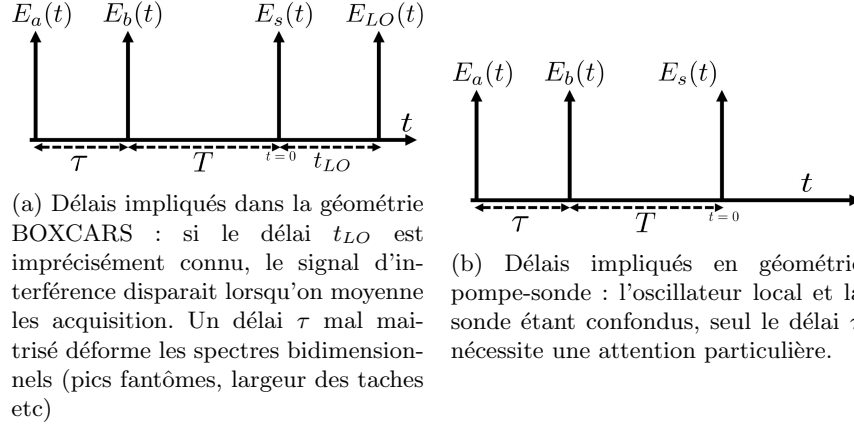


FIGURE 5.1 – Première simplification d'une expérience de spectroscopie bidimensionnelle grâce à la géométrie pompe-sonde.

Simplification concernant les termes de phase constants

Par ailleurs, examinons le terme de phase constante, modulant la mesure de $R^{(3)}$. Ce terme de phase s'écrit, pour chaque chemin de cohérence participant à la fonction réponse finale de l'expérience :

$$\phi = \sum_{i=1}^3 \epsilon(i) [\vec{k}_i \vec{r} + \phi_i] \quad (5.5)$$

Où $\epsilon(i)$ vaut ± 1 selon la partie complexe résonante de l'impulsion i . Dans le cas général, les ondes se propageant selon des directions de propagation différentes traversent des parties de l'échantillon différentes avant leur focalisation, et les termes de phase sont alors très différents. Dans le cas de la géométrie pompe-sonde, cette difficulté est très atténuée. Pour fixer les idées, désignons par $i = 1$ et $i = 2$ les impulsions de pompe et $i = 3$ l'impulsion de sonde. Par ailleurs, comme nous réalisons ensuite la détection homodyne du champ par une impulsion d'oscillateur local, désignons par $\vec{k}_{LO}$ son vecteur de propagation et ϕ_{LO} sa CEP. Dans le cas de l'expérience en géométrie pompe-sonde, :

- les vecteurs d'onde des parties résonantes des deux impulsions de pompe sont rigoureusement identiques : $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$. Et les deux impulsions de pompe traversent rigoureusement la même épaisseur d'échantillon.
- l'impulsion de l'oscillateur local et l'impulsion de sonde étant identiques, $\vec{k}_3 = \vec{k}_{LO}$ (vecteurs d'onde impliqués dans la partie interférométrique). De même, leur CEP sont identiques et $\phi_3 = \phi_{LO}$.

Par ailleurs, les deux impulsions de pompe sont séparées lors de l'interféromètre réglant le délai τ . Celles-ci ne traversent donc pas exactement les mêmes lames séparatrices. Cette dissymétrie introduit, au premier ordre, un terme de phase

constant entre les deux impulsions. Ce terme, noté dans toute la suite $\delta\phi$, est dû au déséquilibre de l'interféromètre. Il constitue finalement l'unique terme de phase constante, qui module la mesure de $R^{(3)}$. Ceci constitue une grande simplification en comparaison de la géométrie BOXCARS, où aucune des simplifications mentionnées n'est valable.

La géométrie pompe-sonde simplifie donc grandement la mesure de la fonction $R^{(3)}$ associée puisque seul un délai τ doit être très précisément connu. La contrepartie à la moindre complexité de la géométrie pompe-sonde réside dans le fait qu'on ne peut pas, *a priori*, régler l'intensité de l'oscillateur local indépendamment de celle de la sonde, ce qui peut parfois nuire au rapport signal-sur-bruit. Signalons que dans certains cas où la polarisation du champ rayonné est orthogonale à celle de la sonde, on peut néanmoins découpler les intensités de sonde et d'oscillateur local (même s'il s'agit de la même impulsion) en utilisant judicieusement des lames de phases [154, 115]. Ce n'est toutefois pas notre cas puisque nous manipulons des molécules en solution liquide, ne présentant aucune orientation angulaire privilégiée.

5.1.3 Stratégies d'échantillonnage de la fonction $S(\tau, \omega_t)$

Deux stratégies d'acquisition sont dès lors envisageables. La plus employée [13] consiste en une liste d'étapes que sont :

- mouvoir un bras d'un interféromètre jusqu'à un délai τ pour lequel on souhaite échantillonner $S(\tau, \omega_t)$
- asservir la position de l'interféromètre autour de ce point τ
- acquérir autant de mesures de $S(\tau, \omega_t)$ que l'on souhaite

La seconde stratégie consiste à varier en continu le délai τ de l'interféromètre, tout en le mesurant « à la volée » et en collectant les spectres impulsion par impulsion : la fonction $S(\tau, \omega_t)$ est donc mesurée en des points quasi-aléatoires. Nous avons adopté la deuxième stratégie : un bras de l'interféromètre, motorisé, balaie le délai τ en continu, chacun des ces balayages couvrant l'intervalle d'acquisition $\Delta\tau$ choisi. Au terme de chaque balayage, les délais τ_{exp} associés à chaque spectre sont déterminés très précisément, et la fonction $S(\tau_{exp}, \omega_t)$ est interpolée linéairement sur une grille régulière prédéfinie τ_0 en $S(\tau_0, \omega_t)$. Puis le résultat est moyenné avec les résultats des balayages précédents. Cette procédure tourne en continu, est entièrement automatisée, et fournit des spectres bidimensionnels à haute résolution (1cm^{-1} selon les deux axes) très rapidement : typiquement, pour une vitesse de 0.15mm.s^{-1} , et un intervalle $\Delta\tau$ de balayage de 30 ps, l'acquisition d'un spectre bidimensionnel requiert environ 30s. Un schéma de principe de la stratégie expérimentale est représenté sur la figure 5.2. Notons en matière de conclusion qu'il est tout à fait insuffisant de s'en

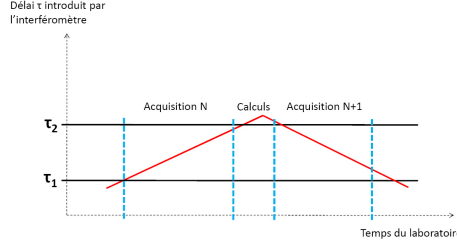


FIGURE 5.2 – Architecture de l'expérience : lorsque le délai de l'interféromètre entre/sort de l'intervalle d'intérêt $[\tau_1, \tau_2]$, les données commencent/arrêtent d'être sauvées. Quand le délai τ quitte cet intervalle, ces données sont traitées numériquement. Chaque mesure comprend tous les signaux analogiques nécessaires, synchrones avec une impulsion.

remettre aux divers signaux de position que peuvent fournir les moteurs qui règlent les différents délais puisque ceux-ci ne mesurent que la position du moteur lui-même et sont insensibles aux vibrations des montures, aux fluctuations d'indice de l'air, etc. Il faut impérativement mesurer le délai par une technique optique d'interférométrie (ou le contrôler), ce qui explique la délicatesse de mise en oeuvre des expériences de spectroscopie bidimensionnelle dans le domaine temporel.

5.2 Echantillonner la carte $S(\tau, \omega_t)$ selon l'axe τ

Cette section décrit la solution employée pour résoudre l'une des deux difficultés de l'expérience, qui est de mesurer précisément la variation du τ entre les deux impulsions de pompe entre deux instants de mesure de $S(\tau, \omega_t)$. Nous présenterons tout d'abord un état de l'art de techniques employées pour mesurer, ou contrôler, le délai τ introduit par un interféromètre. Nous aboutirons à la technique que nous avons mise en oeuvre, particulièrement simple et robuste à l'usage, et qui fonctionne à la seule condition qu'un bras de l'interféromètre (régulant le délai τ) soit en mouvement constant pendant la mesure du délai, ce qui est justement la stratégie de mesure des spectres que nous avons adoptée.

5.2.1 Contrôle de la phase et des délais par un façonneur d'impulsion

Les façonneurs linéaires programmables sont entre autres capables de créer une séquence d'impulsions limitées par transformée de Fourier, dont les délais absolus et les CEP de chacune sont réglables. En mettant au point des protocoles de cyclage de phase judicieux, on peut créer des expériences très simples et néanmoins capables de mesures efficaces. Ainsi, en géométrie entièrement co-

linéaire, une mesure du spectre bidimensionnel dans le visible d'un gaz de Rubidium a été effectuée [134]. Par ailleurs, le façonneur d'impulsion, le Ge-AOM, présenté dans le chapitre traitant du façonnage, a déjà fourni des spectres bidimensionnels d'excellentes qualités en géométrie pompe-sonde [123]. Toutefois, ceux-ci souffrent encore de fenêtres temporelles trop étroites pour garantir une résolution suffisante (selon ω_τ). En effet, le délai maximum configurable par le Ge-AOM est de l'ordre de 13 ps à l'heure actuelle [126]. Nous pouvons cependant mentionner que des AOPDF à haute résolution spectrale dans le moyen infrarouge, offrant une fenêtre temporelle d'environ 20 ps, sont en cours de mise au point par la société FASTLITE et ont commencé à être caractérisés au LOB durant ce travail de thèse. De tels outils sont très prometteurs, en particulier parce que la possibilité de contrôler la CEP de chaque impulsion permet d'élaborer des protocoles de cyclage de phase, qui sont des outils très puissants pour isoler le signal issu d'un chemin de cohérence R_i parmi de multiples autres [103]. En outre, un grand avantage des AOPDFs serait que le montage contiendrait sensiblement moins de pièces mécaniques qu'un montage de spectroscopie bidimensionnelle traditionnelle ou faisant appel au façonneur de Zanni.

En conclusion, la mise au point de ces protocoles de cyclage de phase mène à réaliser des expériences de spectroscopie non-linéaire optique complètement analogue aux expériences de RMN multidimensionnelle. En outre, un grand avantage des façonneurs est également que délai et phase sont réglés de manière absolue, et qu'il n'y a pas besoin de découper le problème en mesure de variation de délai, puis mesure de l'origine des délais. Toutefois, ces façonneurs ne proposant pas encore une résolution spectrale suffisante, nous avons choisi une autre technique pour construire notre expérience.

5.2.2 La mesure du délai par interférométrie spectrale

Une technique puissante fournissant immédiatement le délai entre deux impulsions est le traitement FTSI des franges d'interférences spectrales associées. Les premières expériences rigoureuses de spectroscopie bidimensionnelle dans le domaine temporel mesuraient, en géométrie BOXCARS, les deux délais utiles (τ entre les deux impulsions de pompe, et t_{LO} entre l'impulsion de sonde et l'impulsion d'homodyne), selon la procédure expliquée dans la figure 5.3 [90, 61] : Cette méthode est bien entendu capable de mesurer le délai absolu entre deux impulsions. Mais pour mesurer la variation du délai entre deux impulsions avec la meilleure précision, il faut effectuer la différence entre deux mesures de phase spectrale différentielle. Ceci permet de ne garder qu'un terme rigoureusement linéaire (la différence des deux mesures différentielles permettant d'éliminer les termes d'ordre supérieur dans le développement de Taylor de la phase spectrale),

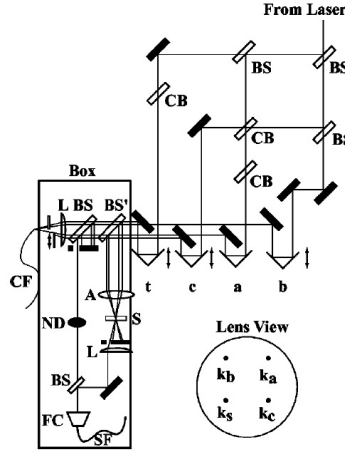


FIGURE 5.3 – Rappel : en géométrie BOXCARS, les trois impulsions de pompe (a,b,c) sont non-colinéaires : ceci implique que le champ signal et les impulsions de pompe peuvent être spatialement séparées. Tandis que le signal (et l'impulsion d'homodyne t) est injecté, à la sortie de l'échantillon (S), dans une fibre (SF) couplé à un spectromètre, les impulsions a et b sont collectées par une lentille dans une autre fibre (CF) et les franges spectrales sont imagées sur une autre ligne CCD du même spectromètre. Extrait de [61]

dont la pente vaut la variation du délai. Ce procédé a abouti à une précision de 40 as de mesure du délai relatif entre deux impulsions, soit une précision intrinsèque de $\frac{\pi}{33}$ [61], et a été démontré pour des spectre centrées en 800 nm.

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle limite l'intervalle de balayage, donc la résolution spectrale, à la résolution du spectromètre qui ne résoudra plus les franges spectrales si $\frac{T}{2\pi} > \delta\omega$ où T est le délai entre deux impulsions et $\delta\omega$ est la résolution du spectromètre.

5.2.3 La mesure du délai τ par interférométrie temporelle

Pour mesurer le délai introduit par un interféromètre, une solution couramment adoptée exploite l'interférométrie temporelle : la somme de deux champs monochromatiques issus de l'interféromètre fournit un signal oscillant en fonction du délai, collecté par un détecteur monocal. Pour obtenir un champ monochromatique, on peut, au choix, superposer un autre laser, monochromatique, à l'impulsion infrarouge, ou bien sélectionner une longueur d'onde infrarouge à l'aide d'un monochromateur [73, 27]. Il est fréquemment fait appel à un laser HeNe continu, colinéaire à l'infrarouge, et qui passe donc par le même interféromètre. L'intérêt d'utiliser ce dernier réside avant tout dans le choix d'une longueur d'onde beaucoup plus petite (633 nm), qui fournit une mesure plus précise du délai relatif introduit. En contrepartie, le comportement des optiques

pour des longueurs d'onde aussi différentes peut être très différent et constituer un obstacle à cette solution. Dans toute la suite, nous utiliserons un laser monochromatique co-propageant HeNe, de pulsation désignée par ω_0 .

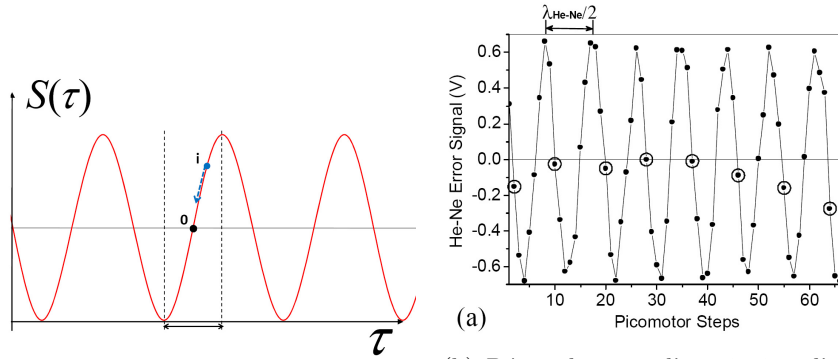
De manière générale, l'intensité mesurée par une photodiode s'écrit, à la sortie de l'interféromètre :

$$I(t) = 2I_0 \cdot [1 + \cos(\omega_0 \tau(t))] \quad (5.6)$$

Où $\tau(t)$ est le délai introduit par l'interféromètre en fonction du temps. L'écriture de l'intensité met en lumière la délicatesse du problème : tant que le délai ne s'approche pas d'un extremum, le signal collecté est bijectif en τ . Mais dès lors que le délai varie de plus d'une demi-frange (c'est-à-dire $\frac{\lambda}{2}$), il est impossible, *a priori*, de déterminer le délai à l'aide de ce seul signal.

Ebauche d'une solution

Depuis le signal oscillant de la photodiode, il est possible de mettre au point des procédures de verrouillage de τ lors de la mesure. En effet, à condition d'opérer au voisinage d'un noeud ($\tau \propto \frac{\pi}{\omega_0}$) et de rester dans un intervalle plus petit qu'une demi-frange, le signal de la photodiode est bijectif en τ . L'approche



(a) Verrouillage du délai dans un voisinage où le signal est bijectif : pour une mesure i la valeur de la tension donne la position.

(b) Démarche pour l'acquisition d'un spectre bidimensionnel : la mesure à un délai voulue effectuée, le moteur bouge très précautionneusement jusqu'au prochain point de verrouillage détecté par les franges temporelles du laser HeNe (extrait de [156])

expérimentale est alors la suivante : parvenu au délai τ souhaité, on branche une rétro-action rapide (un piézo-électrique) qui asservit l'interféromètre à sa position de verrouillage. Une fois la mesure effectuée, on débranche la rétro-action, et on bouge avec précaution le moteur réglant l'interféromètre jusqu'à atteindre le point de verrouillage suivant [120, 156]. Cette méthode, la plus simple qui per-

mettre de stabiliser l'interféromètre durant une acquisition, est en réalité délicate. En effet, lors du mouvement du moteur, la rétro-action est débranchée, et rien n'assure que la détection du prochain point de verrouillage n'est pas faussée par les fluctuations de chemin optique (saut du moteur, courant d'air etc). Pour se prémunir de cela, il faut limiter au maximum ces fluctuations : les interféromètres sont alors compactés et enfermés dans des boîtes qui les protègent des courants d'air, et les moteurs utilisés sont choisis de très bonne qualité. Un autre inconvénient est que la procédure impose d'asservir le délai autour de positions où le signal $I(t)$ est bijectif : on n'a donc pas le choix des points où on verrouille le délai. A l'aide de cette technique employant un laser co-propageant de période 2.11 fs, des mesures échantillonnées selon τ avec un pas de 1.06 fs et avec une précision d'asservissement de 10 as ont été réalisées, soit une précision intrinsèque de $\frac{\pi}{100}$. Néanmoins, l'intervalle $\Delta\tau$ balayé est limité à quelques picosecondes, la mesure d'un spectre devenant très longue. Une autre technique [121] consiste à construire un montage de telle sorte que les fluctuations de délai pour les quatre impulsions impliquées se compensent au niveau de la détection : on s'assure ainsi de la stabilité du signal interférométrique en terme de contraste de franges, mais pas des délais τ et t .

Techniques de mesure en continu du délai absolu de l'interféromètre

Nous allons maintenant aborder des techniques exactes de mesure du délai entre deux impulsions. En réalité, l'indétermination dans la détermination de $\tau(t)$ à partir du signal $I(t)$ vient du fait que la photodiode ne mesure que la partie réelle d'un signal complexe

$$I(t) = \Re[e^{i\omega_0\tau(t)}] \quad (5.7)$$

Pour lever l'indétermination du système, il faut disposer du signal complexe $e^{i\omega_0\tau(t)}$, c'est-à-dire des deux quadratures du signal. Cela revient d'ailleurs à trouver le sens de variation de $\tau(t)$ puisque la quadrature retard d'un signal complexe unitaire correspond à sa valeur à un instant « infinitésimal » suivant (pour un laser monochromatique). Les solutions que nous présentons par la suite ont toutes pour objectif d'obtenir expérimentalement deux équations indépendantes en τ .

Utilisation de la polarisation pour obtenir deux quadratures Un moyen ingénieux est d'utiliser le degré de liberté offert par la polarisation [13, 57] : dans l'un des deux bras de l'interféromètre HeNe, on place une lame $\frac{\lambda}{4}$ dont l'axe neutre est colinéaire à la polarisation du laser. De plus on ajoute, avant l'interféromètre et sur le trajet HeNe, une lame de phase $\frac{\lambda}{2}$ à 45° de la polarisa-

tion (commune) des deux lasers. L'ensemble du montage est schématisé dans la figure 5.4. Ce montage impose alors que le laser de spectroscopie ne voit qu'une lame de phase sans effet, tandis que la polarisation du laser HeNe devient circulaire. Ainsi, la détection séparée des deux polarisations fournit instantanément la quadrature du signal $I(\tau)$. En utilisant ce procédé, il est possible de parvenir

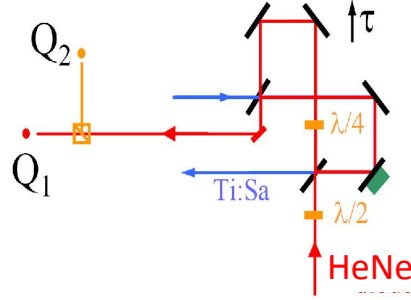


FIGURE 5.4 – Obtention du signal interférométrique et de sa quadrature en utilisant une polarisation HeNe circulaire (extrait de [12])

à une stabilisation des franges temporelles du laser HeNe à $\frac{\pi}{10}$ de stabilité, soit 130 as, ce qui satisfait aux exigences de l'expérience [12, 57]. Il y a toutefois une difficulté expérimentale, dans l'infrarouge, à ce procédé. En effet, il est difficile de garantir que la lame $\frac{\lambda}{2}$ induise un déphasage réellement nul pour des longueurs d'onde aussi différentes que 0.633 et $5\mu\text{m}$. Pour remédier à ce dernier problème, une solution peut être alors d'arranger l'expérience pour que les trajets du laser HeNe et celui des impulsions soient décalés en hauteur (de 2 cm par exemple [57]), ce qui complexifie le montage.

Utilisation des interférences spatiales pour obtenir deux quadratures

Une autre façon d'obtenir deux signaux indépendants à partir d'un délai τ est d'utiliser les interférences spatiales entre deux impulsions, lorsqu'elles ne sont pas colinéaires. En échantillonnant judicieusement les franges d'interférences spatiales créées par deux impulsions non-colinéaires, il est possible d'obtenir deux signaux en quadrature contenant le délai entre ces impulsions. Cette technique a été implémentée dans une expérience en géométrie BOXCARS [146] : les franges spatiales entre les deux impulsions de pompe d'une part, et entre l'impulsion de sonde et l'impulsion d'homodyne d'autre part, sont collectées sur deux barrettes de détecteurs. Le grandissement des systèmes de franges est réglée par une lentille, ce qui permet d'optimiser l'échantillonnage des deux systèmes de franges (cf figure 5.5). Pour chaque couple d'impulsions, deux signaux en quadratures sont extraits, menant à τ et à t_{LO} . Avec cette méthode particulièrement

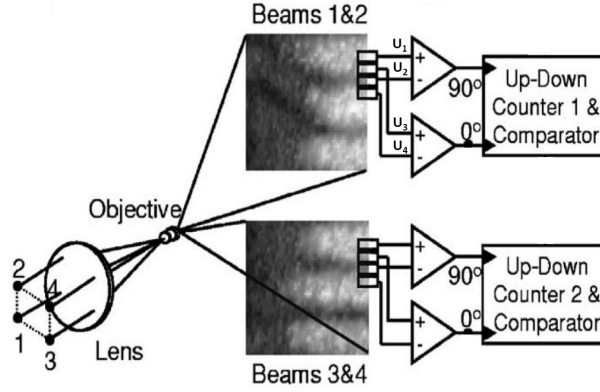


FIGURE 5.5 – Les franges spatiales entre les impulsions 1 et 2 (délai τ), et 3 et 4 (délai t_{LO}) sont chacune imagées sur une barette de détecteurs. Pour chaque système de franges, le grandissement est réglé de façon à échantillonner exactement une frange en 4 points déphasés de $\frac{\pi}{2}$ (extrait de [146]).

élégante, une précision de la mesure du délai relatif de $\frac{\pi}{32}$ pour la longueur d'onde du laser HeNe $\lambda = 633$ nm, a été atteinte pour des expériences BOXCARS [146], soit une précision en délai de 33 as : en termes de longueur d'onde infrarouge à $5\mu\text{m}$, ceci revient à une précision de $\frac{\pi}{250}$. Ceci respecte parfaitement le cahier des charges nécessaires pour mesurer des spectres de corrélation, en terme d'exactitude de mesure de délai. Cependant, elle nécessite de se placer en géométrie non-colinéaire, et est donc incompatible avec une expérience de spectroscopie en géométrie pompe-sonde.

Modulation du signal en phase à l'aide d'un piézo-électrique Une autre façon de retrouver la quadrature retard est de moduler en phase le signal de la photodiode en faisant osciller très vite un bras de l'interféromètre [86]. Expérimentalement, un piézo-électrique vibre sinusoidalement à la fréquence de 2 kHz avec une amplitude de modulation de $\frac{\lambda_0}{4}$. Le signal collecté par la photodiode devient alors :

$$I(t) = 2I_0 + \cos\left[\frac{\omega_0}{c}\delta l(t) + \frac{\pi}{2}\cos(\omega_p t)\right] \quad (5.8)$$

La démodulation exacte d'un signal modulé par une phase sinusoidale est compliquée et fait appel aux fonctions de Bessel. Il est possible toutefois de mettre au point une procédure approchée permettant de retrouver $\delta l(t)$ en continu. Ce traitement a abouti à une précision de mesure du délai interférométrique de 20 nm (soit 130 as), soit $\frac{\pi}{8}$ pour la longueur d'onde du laser HeNe utilisé pour implémenter la méthode : ramené en unité de frange infrarouge, cette méthode fournit une précision de $\frac{\pi}{64}$, ce qui est également excellent. Cependant,

cette procédure est parfois instable et est sensible aux vibrations mécaniques dans la salle. Il est probable que ceci provienne d'une fréquence de modulation mécanique de 2 kHz trop lente.

Mesure en continu du délai relatif de l'interféromètre

Principe de la méthode La technique que nous avons employée est remarquable par sa simplicité et ne nécessite aucun ajout à l'expérience, comme une lame de phase. Le principe peut être résumé ainsi : si, durant une acquisition, on impose au moteur une vitesse suffisante pour que, malgré les fluctuations de chemin optique (vibrations des montures, fluctuations de la vitesse du moteur, courants d'air etc), le déplacement de l'interféromètre ait toujours lieu dans la même direction, alors l'ambiguïté au sujet du sens du déplacement est levée. En résumé, au lieu de bouger les moteurs très lentement pour ne pas perdre la position, nous allons au contraire les déplacer vite. Si v_0 est la vitesse moyenne du moteur, le signal prend alors la forme :

$$I(t) = 2I_0 + \cos\left(\frac{\omega_0}{c}[v_0 \cdot t + \delta l(t)]\right) \quad (5.9)$$

où $\delta l(t)$ est la variation du chemin optique comprenant les fluctuations de la vitesse du moteur. Il s'agit en fait d'un dispositif de modulation en phase : la porteuse, $\cos(\frac{\omega_0}{c}v_0 t)$, est modulée par le signal $\delta l(t)$. La condition nécessaire et suffisante pour démoduler correctement un signal modulé en phase par transformée de Fourier est que les pics centrés en $\pm v_0$ ne se recouvrent pas. Il a été observé que ces pics sont principalement élargis par les fluctuations de vitesse du moteur, et cela a conduit à une vitesse minimale de $v = 0.15 \text{ mm.s}^{-1}$ pour utiliser cette technique. Lorsque cette condition est remplie, il suffit de sélectionner la partie analytique des franges temporelles en fenêtrant le signal dans le domaine de Fourier (cf Figure 5.6). La phase lissée de la partie analytique donne ensuite directement la mesure de $l(t) = v_0 t + \delta l(t)$, et donc du délai $\tau(t) = 2 \cdot \frac{l(t)}{c}$. Dans la figure 5.6 est représenté le fenêtrage dans l'espace de Fourier du signal d'interférométrie temporelle. A la vitesse employée lors de ce balayage (0.15 mm.s^{-1}), les pics sont peu éloignées de la fréquence nulle, ce qui oblige à programmer un filtre hypergaussien d'ordre élevée, ici d'ordre 8, pour sélectionner correctement le terme cherché. Il est en général souhaitable qu'une fonction de filtrage hypergaussienne soit d'un ordre inférieur à 10 afin d'éviter des oscillations parasites [48].

Cette technique est une technique courante dans beaucoup d'interféromètres infrarouges et est aussi appelée « rapid scanning ». Elle a par ailleurs été utilisée dans le premier spectromètre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde [27]. Dans cette expérience, un monochromateur sélectionne une composante

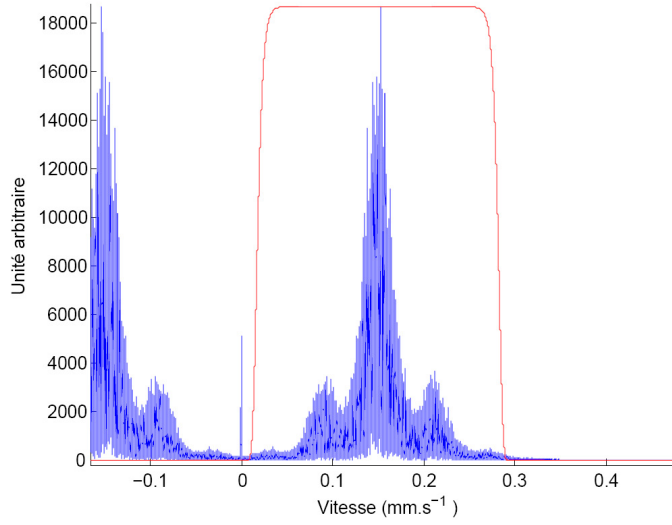


FIGURE 5.6 – En bleu, module de la transformée de Fourier des franges temporelles du laser HeNe lors d'un balayage de 20ps infrarouge pour une vitesse commandée de $v = 0.15\text{mm.s}^{-1}$. En rouge, sélection de la partie analytique à l'aide d'une hypergaussienne d'ordre 8 centrée sur la vitesse moyenne.

du spectre moyen-infrarouge, et mesure le délai entre les deux impulsions de pompe à l'aide de cette procédure. La précision atteinte sur la mesure des délais relatifs est de $\frac{\lambda}{100}$ pour $\lambda = 5\mu\text{m}$ (soit une précision de la méthode de $\frac{\pi}{25}$ pour la longueur d'onde infrarouge, et en délai de 330 as), ce qui permet de révéler des pics antidiagonaux correctement dans le spectre bidimensionnel. Cette précision reste insuffisante dans notre cas de spectroscopie de corrélation, mais l'emploi de cette technique avec un laser HeNe, de longueur d'onde plus petite, nous permet d'atteindre une précision sensiblement meilleure que nous allons caractériser.

Mesure de la précision de mesure de la variation du délai τ Afin de caractériser la précision de la méthode, nous avons comparé les délais relatifs mesurés par les franges temporelles du laser HeNe avec les délais absolus mesurés par interférométrie spectrale entre deux impulsions de spectre centré en 800nm (cf Figure 5.7). Bien évidemment, l'origine des délais a été déterminée à la main pour cette comparaison. Les données ont été collectées pour un balayage de l'interféromètre à la vitesse $v_0 = 0.05\text{mm.s}^{-1}$, où les pics de la Transformée de Fourier des franges temporelles sont tout juste séparés. En définitive, la mesure des délais relatifs assure une précision de l'ordre de 60as, c'est-à-dire presque aussi bien que les techniques utilisant les deux quadratures du signal interférométrique (33as, [146]). L'unique contrainte impose que la vitesse du moteur soit assez élevée, ce qui va dans le sens de la construction d'un spec-

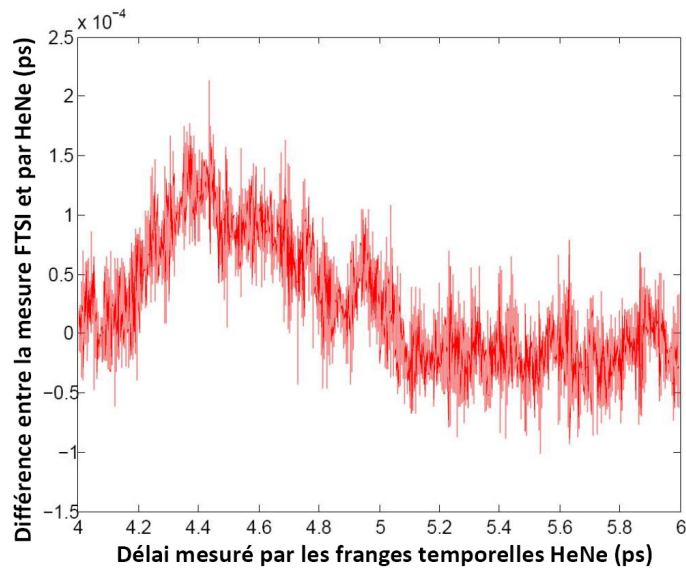


FIGURE 5.7 – Comparaison des délais mesurés par les franges spectrales du 800nm et du délai mesuré par les franges temporelles du laser HeNe pour l’intervalle de délai [4 6]ps. L’écart-type de cette distribution est inférieur à 55as.

tromètre bidimensionnel rapide.

Comparaison des différentes méthodes Le présent paragraphe propose un récapitulatif de différentes méthodes employées pour mesurer la variation du délai entre deux impulsions. Ces méthodes ont été mises au point dans des domaines de longueurs d’onde parfois très différents. Aussi tenterons-nous de dissocier une comparaison de la précision de ces méthodes (et de la qualité de l’expérience), mesurée en termes de phase pour la longueur d’onde considérée, d’une comparaison de mesure du délai optique relatif, ce qui traduit l’avantage d’opérer avec des longueurs d’onde plus courtes, à méthode équivalente. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2.3.

méthode	précision (rad)	précision (as)
FTSI à 800nm	$\frac{\pi}{33}$	40as
Quadrature : polarisation à 800nm	$\frac{\pi}{10}$	130as
Quadrature : interférences spatiales à 633nm	$\frac{\pi}{32}$	33as
Quadrature : modulation mécanique à 633nm	$\frac{\pi}{8}$	130as
Balayage rapide à 5 μ m	$\frac{\pi}{25}$	330as
Balayage rapide à 633nm	$\frac{\pi}{17}$	60as

Ce tableau ne reflétant rien des contraintes expérimentales liées à l'implémentation de chacune de ces techniques, un deuxième tableau 5.2.3 dresse un récapitulatif des caractéristiques essentielles pour chacune de ces méthodes.

méthode	matériel	remarques
FTSI à 800nm	spectromètre	dynamique temporelle limitée
Quadrature : polarisation à 800nm	diode	simple lame de phase
Quadrature : interférences spatiales à 633nm	diodes objectif	géométrie BOXCARS
Quadrature : modulation mécanique à 633nm	piézo-électrique diode	instable aux vibrations
Balayage rapide à 5 μ m	monochromateur MCT monocanal	vitesse moyenne minimale
Balayage rapide à 633nm	diode	vitesse moyenne minimale

En conclusion, nous avons choisi d'implémenter une méthode simple, robuste, peu onéreuse et de précision de mesure de 60 as, ce qui respecte entièrement le cahier des charges de 100 as pour ce qui est de la mesure de variation du délai τ de l'interféromètre. L'inconvénient de cette méthode est que l'on perd l'information sur le délai de l'interféromètre dès que le sens de déplacement du moteur change. Il faut donc adjoindre à cette méthode une autre qui permette de synchroniser les passages successifs, c'est-à-dire qui mesure le délai nul de l'interféromètre pour chaque balayage de l'intervalle $\Delta\tau$. Cette deuxième mesure doit obéir au même critère de précision de 100 as.

5.3 Détermination du délai τ nul et de la différence de CEP

A l'issue du traitement d'un balayage par la procédure numérique précédente, l'expérimentateur dispose d'une carte bidimensionnelle échantillonnée $S(\tau, t)$ qui s'écrit :

$$S(\tau, \omega_t) = R^{(3)}(\tau - d\tau_0, T, \omega_t) e^{i\delta\phi} \quad (5.10)$$

Où chaque délai τ est connu à 70 as de précision en relatif, et à une origine des délais $d\tau_0$ près. Il reste donc à déterminer le délai nul ainsi que le déphasage constant $\delta\phi$ dû au déséquilibre de l'interféromètre des impulsions de

pompe. Cette double détermination constitue la problématique de cette partie et, d'ailleurs, constitue la majeure difficulté de la spectroscopie bidimensionnelle.

Il est possible de déterminer le délai nul entre deux impulsions avec une excellente précision en utilisant à la fois la symétrie du signal et l'interférométrie spectrale (ce qui conduit à une précision de 60 as, obtenue au bout de 2h de calibration [61]), cependant il faudrait pour cela disposer d'un dispositif qui collecte le signal d'interférence spectrale en parallèle : il faudrait donc un deuxième spectromètre, ou collecter ces franges sur une autre portion du tableau de capteurs de notre spectromètre imageur, ce qui est ici impossible si l'on veut satisfaire à la condition de collecte des spectres à la fréquence de 1 kHz puisqu'il faut se contenter de n'utiliser que 20 lignes du tableau de détecteurs CCD. Cette première solution ne sera donc pas utilisée. Par ailleurs, la détermination de $d\tau_0$ peut être effectuée en optimisant un signal de génération de seconde harmonique dans un cristal de AgGaS_2 , puisque l'intensité du signal est alors liée au recouvrement temporel des impulsions. Cette méthode aboutit à une précision de l'ordre de quelques femtosecondes [73], ce qui est insuffisant pour atteindre notre objectif. En outre, ces deux techniques n'offrent pas la possibilité de mesurer $\delta\phi$ et il faut alors inclure une étape de traitement numérique supplémentaire pour déterminer cette quantité.

En fait, l'approche usuelle est une procédure numérique, post-expérimentale, appelé « phasing ». Ce procédé nécessite l'acquisition d'un spectre pompe-sonde de référence avec un excellent rapport signal-sur-bruit, en plus du spectre bidimensionnel, et consiste en une étape numérique post-expérimentale de minimisation de l'erreur quadratique entre ce spectre de référence et un spectre 1D extrait du spectre bidimensionnel. Dans un premier temps sera donc exposée cette méthode standard, avec une amélioration qui y a été apportée pour améliorer sa précision lorsque celle-ci est insuffisante pour obtenir des spectres de très bonne qualité.

La méthode que nous avons mise au point permet de déterminer le délai nul de l'interféromètre avec une précision inférieure à ± 100 as et le déphasage $\delta\phi$ avec une précision d'environ ± 0.04 rad, ce qui satisfait au cahier des charges imposé par la spectroscopie bidimensionnelle de corrélation (c'est-à-dire, pratiquement, l'étude par spectroscopie bidimensionnelle de la forme des taches de résonance). Cette méthode reprend, dans un premier temps, le principe d'une technique employée auparavant [27, 57], à laquelle nous avons ajouté une contribution originale qui permet d'en améliorer la précision. Si le principe de la méthode, qui repose sur l'utilisation d'un interférogramme, n'est donc pas nouveau, un raffinement inédit basé sur une procédure itérative y a été apporté, qui permet d'atteindre de telles performances au cours d'un traitement itératif des balayages de l'intervalle $\Delta\tau$: ceci permet de passer d'une détermination du

délai nul $d\tau_0$ à une précision de l'ordre de ± 1 fs à une précision potentielle de ± 100 as. Enfin, l'intérêt de ces méthodes est d'également parvenir à une mesure du déphasage $\delta\phi$, et de ne pas imposer l'acquisition d'un spectre pompe-sonde de référence, en plus du spectre bidimensionnel.

5.3.1 Le « phasing » : Technique de détermination indirecte par comparaison avec un spectre pompe-sonde

D'un échantillonnage de $S(\tau, \omega_t)$ en τ à un autre, l'interféromètre n'est pas modifié, aussi les mesures sont affectées du même déphasage absolu $\delta\phi$. A l'issue d'une expérience où la détermination du délai nul de l'interféromètre est faussée d'une valeur $d\tau_0$, l'expérimentateur récolte les données sur un axe $S(\tau - d\tau_0, \omega_t) \cdot e^{i\delta\phi}$. Typiquement, ce biais expérimental $d\tau_0$ est au mieux de l'ordre de quelques femtosecondes lorsqu'on détermine le délai nul d'un interféromètre par les techniques précédentes, ce qui est insuffisant pour étudier la forme des taches.

Le théorème de projection

Rappelons le lien entre spectre bidimensionnel complexe et spectre pompe-sonde. Si on effectue une expérience en géométrie BOXCARS, le champ rayonné $\mathcal{E}^{(3)}(t)$ vaut, si l'on se place dans le cas de l'approximation impulsienne, la fonction $S_R(\tau, \omega_t)$ si $\tau > 0$ ou $S_{NR}(\tau, \omega_t)$ si $\tau < 0$. Dans le cas de la géométrie pompe-sonde, le champ rayonné vaut $S(\tau, \omega_t) = S_R(|\tau|, \omega_t) + S_{NR}(-|\tau|, \omega_t)$.

D'autre part, un spectre pompe-sonde n'est rien d'autre que la mesure de la partie réelle du terme interférométrique entre le champ de sonde et le champ non-linéaire rayonné d'ordre 3, dans le cas où les deux impulsions de pompe sont confondues. Autrement dit, un spectre pompe-sonde mesure le terme d'interférence entre le champ $E^{(3)}(\tau = 0, \omega_t) = E_R^{(3)}(\tau = 0, \omega_t) + E_N R^{(3)}(\tau = 0, \omega_t)$ et le champ de sonde, et le théorème de projection stipule [61] :

$$\Re(\mathcal{E}_s^*(\omega_t) \cdot \int d\omega_\tau S(\omega_\tau, \omega_t)) = \Delta I(\omega_t) \quad (5.11)$$

Où $\Delta I(\omega_t)$ est le spectre pompe-sonde habituel.

Ecrivons la fonction réponse de la géométrie pompe-sonde ($S = S_R + S_{NR}$) sous la forme $S = S_1 + iS_2$. En tenant compte des modulations de phase issues de l'indétermination du délai nul, $d\tau_0$, et de $\delta\phi$, la réponse expérimentale (qui

nécessite deux expériences dans le cas de la géométrie BOXCARS) s'écrira :

$$S(\omega_\tau, \omega_t) = S'_1(\omega_\tau, \omega_t) + iS'_2(\omega_\tau, \omega_t) \quad (5.12)$$

$$S'_1(\omega_\tau, \omega_t) = S_1(\omega_\tau, \omega_t) \cos(\phi + \omega_\tau d\tau_0) - S_2(\omega_\tau, \omega_t) \sin(\phi + \omega_\tau d\tau_0) \quad (5.13)$$

$$S'_2(\omega_\tau, \omega_t) = S_1(\omega_\tau, \omega_t) \sin(\phi + \omega_\tau d\tau_0) + S_2(\omega_\tau, \omega_t) \cos(\phi + \omega_\tau d\tau_0) \quad (5.14)$$

$$(5.15)$$

Ainsi, un biais en phase et/ou en délai provoque le même phénomène de mélange de partie réelle et imaginaire d'un signal complexe, responsable d'une distorsion des taches de résonance dans les spectres bidimensionnels, et appelé « phase-twist ».

Dans la procédure habituelle, le biais $d\tau_0$ et le terme de déphasage $\delta\phi$ sont corrigés après l'expérience en ajustant deux paramètres a et b tel que $\int S(\omega_\tau, \omega_t) \cdot e^{i(\omega_\tau a + b)}$ ressemble au mieux (au sens de l'erreur quadratique) au spectre pompe-sonde de référence, mesuré au cours d'une autre expérience (cf Figure 5.8). Cette procédure standard de « phasing » permet en particulier d'atteindre une précision de inférieure à la femtoseconde lorsque le rapport signal-sur-bruit de l'expérience est suffisamment bon, ce qui est une précision suffisante pour nombre d'applications de la spectroscopie bidimensionnelle [61, 6]. Sur la figure 5.8 est représenté un spectre pompe-sonde et la projection de la partie réelle d'un spectre bidimensionnel (en pointillé), corrigé avec cette procédure des modulations de phase issues d'une imprécision en délai et en phase.

Quelques années plus tard (en 2004), l'équipe de Michael Fayer a proposé une amélioration de cette procédure d'ajustement numérique en y ajoutant une contrainte qui permet d'améliorer la précision de la calibration et d'obtenir des spectres bidimensionnels de meilleure qualité, ce qui est une condition nécessaire pour l'étude de la forme des taches (et non plus seulement l'apparition et la position des taches). Comme une imprécision en phase ou en délai n'a pas d'influence sur la position des pics de la valeur absolue du spectre, cette contrainte stipule que la position des pics de la valeur absolue du spectre bidimensionnel doit être la même que la position des pics de la partie réelle du spectre bidimensionnel. En cherchant alors délai nul et phase de l'interféromètre tels que l'erreur quadratique entre spectre pompe-sonde et projection du spectre bidimensionnel réel selon l'axe ω_τ soit minimale, et tels que ce critère soit vérifié, on améliore alors la détermination de ces deux grandeurs, pour aboutir à une précision de 100 as et environ 0.04 rad nécessaires pour l'examen, fin, de la forme des taches de résonance [4]. Notons qu'une procédure assez similaire a été également mise au point en 2003 dans l'équipe d'Andreï Tokmakof [73]. Cette procédure a été mise au point pour des expériences de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie

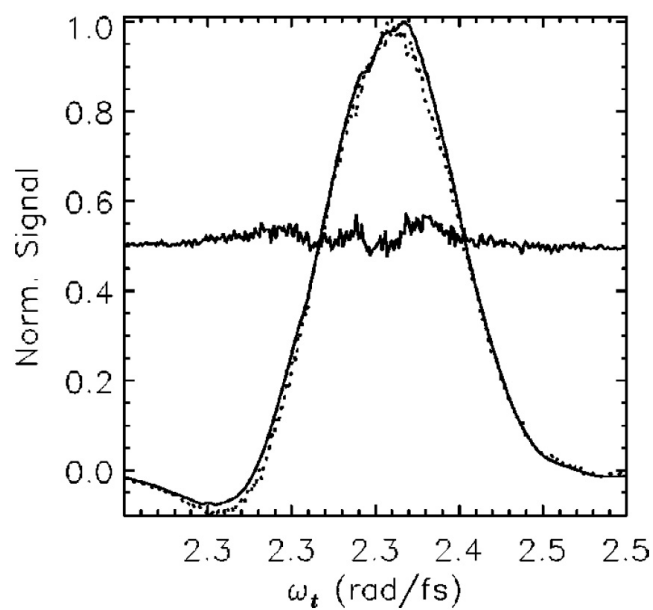


FIGURE 5.8 – Procédure de détermination du délai nul et de la phase ϕ par ajustement de la projection d'un spectre absorptif à un spectre pompe-sonde (extrait de [61]). Le spectre en pointillé est le spectre pompe-sonde de référence, acquis au cours d'une autre mesure, le spectre continu est le spectre pompe-sonde extrait du spectre bidimensionnel dont on a déterminé le délai nul et le déphasage constant par la procédure de « phasing ». Au milieu (translatée de 0.5) est représentée la différence entre les deux spectres différentiels.

BOXCARS et est aujourd'hui employée pour l'étude de spectres bidimensionnels absorbants en géométrie BOXCARS [112, 2].

L'inconvénient de cette procédure, améliorée ou non par le raffinement de Fayer, est, d'une part, qu'il faut réaliser une deuxième mesure, celle d'un spectre pompe-sonde de référence, mesure qui peut être d'autant plus longue qu'on souhaite un bon rapport signal-sur-bruit puisque ce dernier détermine la précision de la méthode, et, d'autre part, d'imposer un traitement numérique post-expérimental à base d'optimisation non-linéaire.

5.3.2 Détermination du délai nul et du déphasage constant de l'interféromètre par auto-corrélation temporelle

La procédure que nous avons utilisée détermine ces deux grandeurs, $d\tau_0$ et $\delta\phi$, à partir de l'interférogramme des deux impulsions infrarouges de pompe, enregistré par un détecteur monocanal MCT sur la deuxième sortie de l'interféromètre de Mach-Zehnder. A la sortie de l'interféromètre réglé à un délai τ , le détecteur fournit un signal intégré fonction de τ qui s'écrit :

$$I(\tau) = \int_0^\infty (E_1(t) + E_2(t - \tau))^2 dt \quad (5.16)$$

Les champs E_1 et E_2 sont identiques à l'entrée de l'interféromètre (unique champ E), et sont déphasés d'une quantité constante $\delta\phi$ à sa sortie. La partie interférométrique complexe $C(\omega)$ de ce signal s'écrit :

$$C(\omega_\tau) = |\mathcal{E}_1(\omega_\tau)|^2 \cdot e^{i(\omega_\tau \tau + \delta\phi)} \quad (5.17)$$

En ajustant la phase spectrale de $C(\omega_\tau)$ à l'aide d'un polynôme d'ordre 1, il est alors possible de déterminer le délai entre les deux impulsions et le déséquilibre de phase constant de l'interféromètre.

Durant un balayage i , on collecte les données sur un axe quasi-régulier x_i , constitué de points j , $\{x_i\}_j$, et dont l'origine des temps est inconnue. La première étape, comme on emploie l'algorithme FFT pour calculer la transformée de Fourier, est d'interpoler le signal de corrélation sur un axe x'_i , qui est un axe régulier construit à partir des points x_i . En appliquant ensuite le traitement de Fourier mentionné ci-dessus, on mesure l'intervalle $d\tau_{0i}$ entre le délai nul de l'interféromètre et l'origine des temps de l'axe x'_i : on soustrait ensuite la valeur trouvée à l'axe x_i . L'axe $x_i - d\tau_{0i}$ est alors un axe correspondant au délai de l'interféromètre. La procédure détermine l'origine de l'axe des temps x_i sans manipuler les spectres expérimentaux (cf Figure 5.9). Nous pouvons

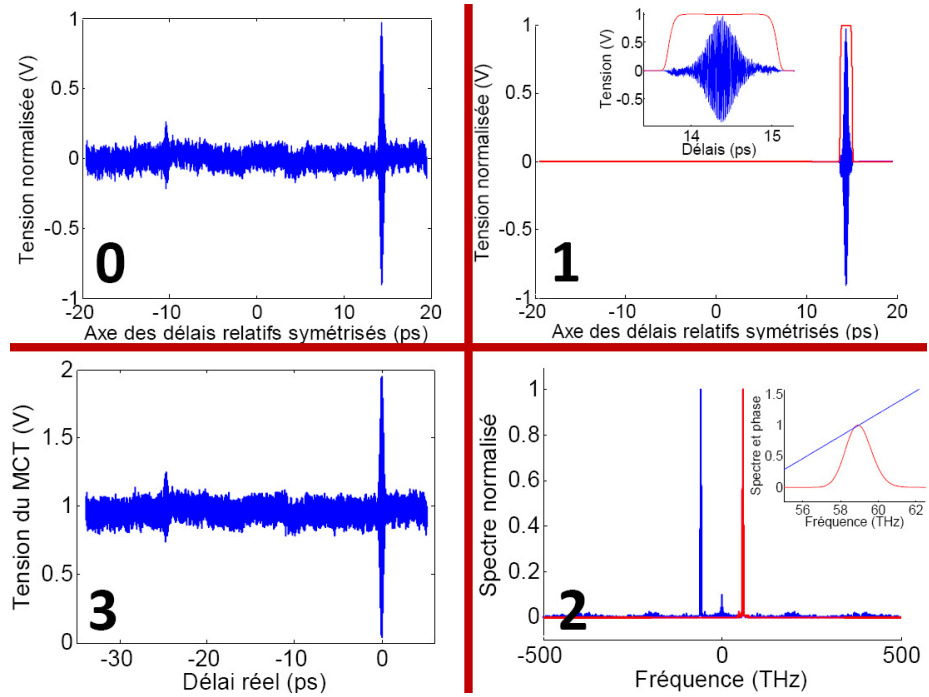


FIGURE 5.9 – Traitement du signal MCT pour retrouver le délai nul. (0) Interférogrammes interpolés sur un axe des temps relatifs réguliers et symétrisés x'_i , issu des délais x_i décodés par le HeNe. (1) Fenêtrage du signal MCT par une hypergaussienne d'ordre 6, de largeur à mi-hauteur 650 fs. (2) Mesure de la pente de la phase spectrale par ajustement avec un polynôme d'ordre 1. (3). Interférogrammes bruts représentés sur l'axe des délais relatifs, corrigé du délai ajusté : l'axe $x_i - d\tau_{0i}$ est l'axe des délais physiques de l'interféromètre.

remarquer que deux répliques de l'impulsion, retardées d'environ 25 ps et de 28 ps, fournissent deux interférogrammes en plus de l'interférogramme principal. En conséquence, au cours de la procédure A, l'interférogramme est fenêtré par une fenêtre hypergaussienne d'ordre 6 et de largeur à mi-hauteur 650 fs, afin d'éliminer ces contributions. Ce fenêtrage permet par ailleurs de limiter l'effet du bruit en intensité du laser sans dommage pour le signal utile, puisque le support temporel de ce dernier est strictement inclus dans la fenêtre hypergaussienne.

Dans toute la suite, nous appellerons procédure A ce traitement numérique. Celle-ci a été récemment utilisée pour la détermination du délai nul et du déphasage d'un interféromètre dans les spectromètres bidimensionnels en géométrie pompe-sonde. Dans le premier cas recensé dans la littérature, le délai nul est déterminé à une précision meilleure qu'une frange (soit environ quelques femtosecondes), ce qui s'est avéré insuffisant et a nécessité une deuxième étape de « phasing » traditionnel [27]. Dans le deuxième cas présent dans la littérature, la procédure A est effectuée non en ajustant la phase spectrale à l'aide d'un polynôme, mais testant le meilleur délai, parmi une liste discrète de délais de pas 2.11 fs, tel que la pente de la phase spectrale soit minimale. En définitive, le délai nul est déterminée avec une précision de ± 1.05 fs [57]. Ces deux techniques ont été utilisées pour l'étude par spectroscopie bidimensionnelle de l'apparition de couplages c'est-à-dire pour révéler des pics d'absorption non résolus en spectroscopie unidimensionnelle, où l'exigence de qualité des spectres est moindre que pour l'étude de la forme des taches.

Précision de la procédure A Pour notre objectif, se contenter de la procédure A ne suffit pas à atteindre la précision recherchée dans la détermination de $d\tau_0$. L'imprécision du résultat provient de l'imprécision dans l'ajustement linéaire de la phase spectrale, à cause du bruit en intensité du laser, phénomène qui est d'autant plus préjudiciable que la vitesse du moteur augmente puisqu'on dispose alors de moins de points de mesure pour effectuer la Transformée de Fourier. Cependant, en opérant dans le domaine de Fourier, on utilise tous ces points de mesure et ce procédé permet une mesure du délai nul et du déphasage absolu déjà assez précise. Remarquons que, dans le cas d'un interféromètre parfaitement équilibré et d'un laser non bruité, le point de délai nul devrait coïncider avec le maximum absolu de l'interférogramme (car on collecte le signal à la sortie du Mach-Zehnder de déphasage nul). A cause du déséquilibre de l'interféromètre, qui induit une différence de phase absolue entre les deux impulsions et du bruit en intensité du laser, ceci n'est pas vrai.

Afin d'évaluer la précision de la détermination de $d\tau_0$ et de $\delta\phi$, nous avons effectué un grand nombre de balayage i , et traité automatiquement les données $\{x_i, MCT_i\}$ par la procédure A pour déterminer chaque axe $x_i - d\tau_{0i}$. Dans toute

la suite, nous appellerons ϵ_{0i} la différence entre l'origine de l'axe $x_i - d\tau_{0i}$ et le délai nul de l'interféromètre : ϵ_{0i} est donc l'erreur commise dans la détermination du délai nul par la procédure A. A cause de cette erreur, nous collectons les données sur un axe $x_i - d\tau_{0i} = \tau_i - \epsilon_{0i}$.

Au voisinage du centre de l'auto-corrélation, l'enveloppe peut être négligée et l'autocorrélation s'écrit :

$$C(\tau) = \cos(\omega_0\tau + \delta\phi) \quad (5.18)$$

L'ensemble des interférogrammes $\{x_i - d\tau_{0i}, MCT_i\}$ est représenté sur la figure 5.10 (l'interférogramme en rouge gras, dit moyenné, sera discuté plus tard). Comme on peut le constater, ces courbes apparaissent légèrement déphasées, ce qui provient en fait de l'erreur commise par la procédure A dans la détermination du délai nul de chaque interférogramme.¹ La distribution ϵ_{0i} des erreurs dans

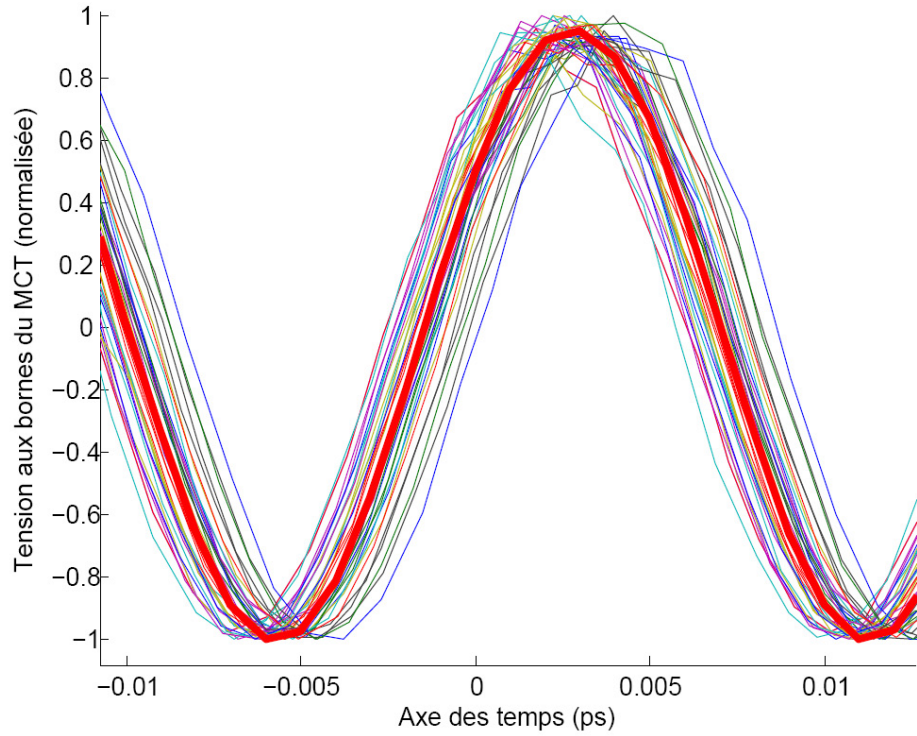


FIGURE 5.10 – En couleurs, représentation des 38 interférogrammes sur leur axe temporel $x_i - d\tau_{0i}$, dont l'origine a été déterminée par la procédure A. Ces interférogrammes ont par ailleurs été interpolés sur un même axe régulier τ_0 , puis moyennés. Le résultat est l'interférogramme en rouge gras, qui sera discuté lors de la présentation de la procédure C.

1. Et non d'une variation de la phase absolue, qui reste commune à tous les interférogrammes, et vaut le déphasage de l'interféromètre.

la détermination des délais nuls par la procédure A présente un écart-type de $\sigma_T = 0.7$ fs. Ceci permet de conclure que la procédure A détermine le délai nul à une précision meilleure que 0.7 fs ($\frac{\pi}{12}$), et en phase de $700 \cdot 10^{-6} \times 380 = 0.3$ rad : nous en concluons que l'origine des temps $d\tau_{0i}$ est toujours placée sur la bonne frange puisque plus de 99% des mesures de T_i sont contenues dans l'intervalle d'erreur $\pm 2.1 = 3 \times 0.7$ fs. Remarquons enfin que cette précision de 0.7 fs est liée au rapport signal-sur-bruit de l'expérience puisque l'erreur commise par la procédure A provient directement du bruit dans les interférogrammes.

Recalage des balayages sur le premier d'entre eux et annulation des fluctuations d'origine : procédure B La détermination du délai nul à l'aide de la seule procédure A est en particulier vulnérable aux fluctuations d'intensité du laser et au bruit introduit par l'interpolation, ce qui se manifeste au travers des fluctuations de ϵ_{0i} . Comme nous le vérifierons expérimentalement plus tard, cette imprécision se manifeste directement dans une distorsion, voire un décalage, des taches de résonance dans le spectre bidimensionnel, et donc dans le spectre pompe-sonde que nous pouvons extraire du spectre bidimensionnel.

Pour remédier à cela, nous avons mis au point une procédure, dite procédure B, qui annule ϵ_{0i} en recalant tous les balayages sur le premier d'entre eux. La procédure B consiste à optimiser un délai t' (qui reste toujours inférieur à 5 fs, d'après la précision de la procédure A) entre les deux interférogrammes de telle sorte que l'erreur quadratique entre l'interférogramme i décalé de ce délai t' et l'interférogramme de référence soit minimale. A l'issue de cette procédure, les axes temporels de chaque balayage sont affectés de la même erreur, qui est ϵ_{01} : on dit alors qu'on a recalé tous les axes sur le premier d'entre eux. La précision du recalage est alors meilleure que 90 as (soit $\frac{\pi}{92}$), ce qui aboutit à une précision en phase absolue mieux que 0.03 rad. Le résultat de la procédure B, pour les mêmes balayages que le paragraphe précédent, est représenté sur la figure 5.11. A l'issue de la procédure B, on remplace la fluctuation de la détermination de délai nul ϵ_{0i} par un biais systématique ϵ_{01} . Les données sont alors interpolées sur un même axe régulier prédéfini, en commettant l'erreur ϵ_{01} , c'est-à-dire qu'après interpolation on dispose des données prises aux points $\{\tau_0 - \epsilon_{01}\}_j$ (au lieu des points $\{\tau_0\}_j$), ce qui est schématisé sur la figure 5.12. Grâce à cette procédure B, nous réduisons fortement l'imprécision dans le recalage des balayages. En fait, à la précision de 90 as, ces fluctuations sont remplacées par un biais systématique dans la détermination du délai nul, ϵ_{01} . Ce progrès est déjà significatif puisqu'il permet finalement d'additionner plusieurs signaux oscillants (issus de chaque balayage) sans introduire de brouillage. Cependant, afin de bénéficier entièrement de cette précision, il faut alors mesurer ce biais

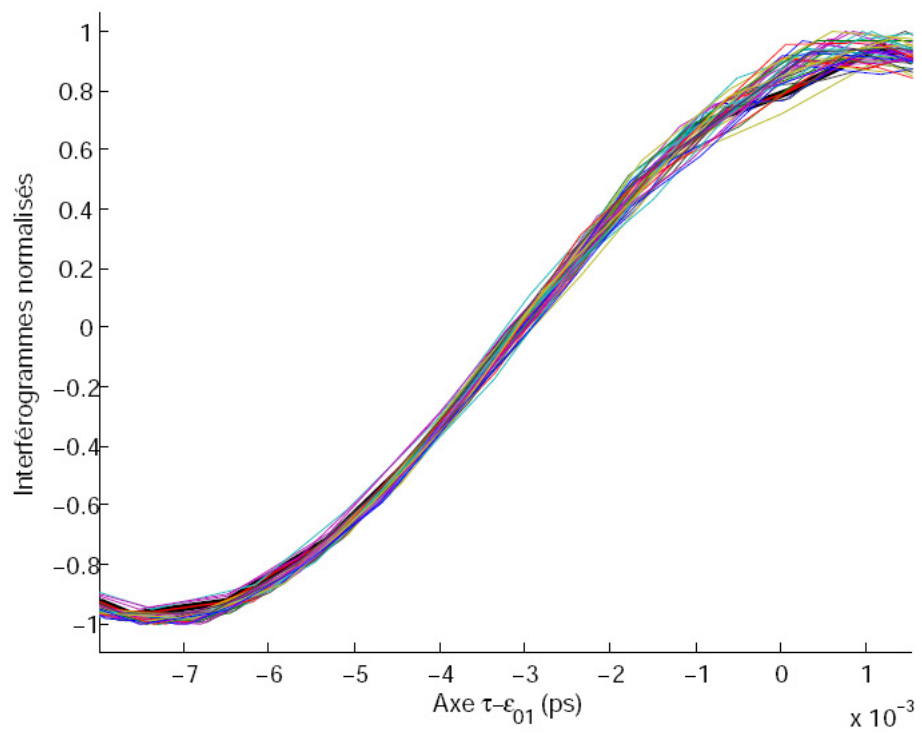


FIGURE 5.11 – Recalage de 38 balayages consécutifs sur le premier d’entre eux par la procédure B. La détermination des axes temporels souffre d’un biais systématique ϵ_{01} , qui est l’erreur commise par la procédure A pour le premier balayage. En noir gras : premier interférogramme recalé.

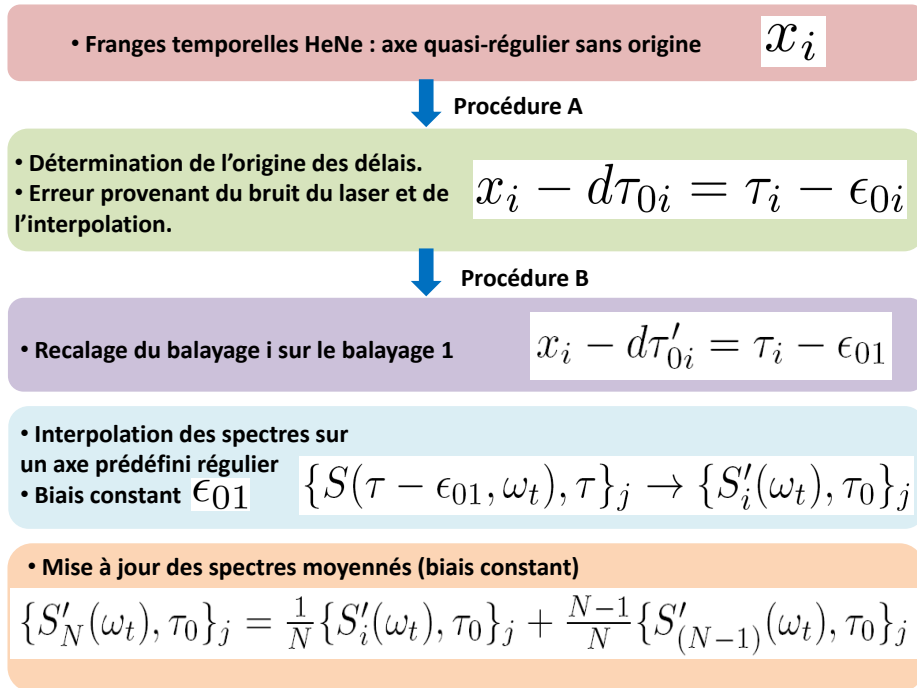


FIGURE 5.12 – Schéma de l'utilisation de la procédure B. Après la procédure A, on recalc chaque axe temporel sur le premier par la procédure B. Puis les spectres sont interpolés sur un même axe temporel τ_0 , constitué d'une liste de points $\{\tau_0\}_j$. L'erreur commise est alors un biais constant dans la détermination du délai nul, qui est l'erreur commise par la procédure A pour le balayage 1, soit ϵ_{01}

ϵ_{01} à la même précision de 90 as, ce qui est l'objet du paragraphe suivant.

Etude de l'interférogramme moyenné et mise au point d'une procédure C

Le principe qui sous-tend la procédure C provient d'une constatation simple : l'incertitude de la procédure A provient du bruit contenu dans chaque interférogramme. Si l'utilisateur pouvait obtenir directement un interférogramme avec un meilleur niveau de bruit pour chaque point, la procédure A serait plus précise : l'objectif serait donc d'additionner les interférogrammes des différents balayages pour diminuer le niveau de bruit. Toutefois, comme nous balayons des délais aléatoires d'un balayage à l'autre, nous ne pouvons pas simplement additionner les interférogrammes puisque, d'une part, ils ne sont pas échantillonnés aux mêmes points et, d'autre part, parce que l'origine de chaque axe temporel n'est connue qu'à la précision de la procédure A. En définitive, l'objectif de ce paragraphe est de montrer qu'en additionnant chacun de ces interférogrammes préalablement interpolés sur une même grille régulière de points, on obtient un signal, que nous appellerons interférogramme moyenné, qui fournit le délai nul et le déphasage de l'interféromètre avec une grande précision.

Pour un balayage i fixé, le premier point où le délai relatif est mesuré, x_{i1} , correspond à un délai aléatoire τ_{i1} , puis la grille est quasi-régulière, de pas $d\tau$ fixé par la vitesse du moteur. En d'autres termes, chaque balayage est un échantillonnage de l'interférogramme sur une grille quasi-régulière, dont le premier point est aléatoire. Nous échantillonnons les données sur une grille régulière de points, et le résultat d'un balayage fournit donc la fonction :

$$I(\tau - \epsilon_{0i}) \cdot \Pi_{d\tau, \tau_{i1}} \quad (5.19)$$

Où $\Pi_{d\tau, \tau_{i1}}$ est un peigne de Dirac de pas $d\tau$ (fixé par la vitesse moyenne du moteur), et où τ_{i1} est le premier délai où est effectué l'échantillonnage. Dans le domaine de Fourier, le signal collecté s'écrit :

$$[C(\omega_\tau) e^{i\omega_\tau \epsilon_{0i}}] \otimes [\Pi_{\frac{1}{d\tau}}] \quad (5.20)$$

Supposons qu'on collecte un grand nombre de balayages dont l'origine τ_{i1} est la même. L'erreur ϵ_{0i} est une variable aléatoire, provenant principalement du bruit en intensité du laser qui déforme l'interférogramme. On peut supposer que cette erreur est décrite par une distribution gaussienne $P(\epsilon_{0i})$, de variance 0.7 fs, comme nous l'avons montré auparavant. La somme d'un grand nombre de

balayage dont l'origine est la même devient :

$$[C(\omega_\tau) \sum_{\epsilon_{0i}} P(\epsilon_{0i}) e^{i\omega_\tau \epsilon_{0i}}] \otimes [\Pi_{\frac{1}{d\tau}}] \quad (5.21)$$

Soit :

$$h(\omega_\tau) = \sum_{\epsilon_{0i}} P(\epsilon_{0i}) e^{i\omega_\tau \epsilon_{0i}} \quad (5.22)$$

Il apparait que h est la transformée de Fourier inverse d'une fonction gaussienne réelle de variance 0.7 fs : il s'agit donc d'une fonction gaussienne réelle de variance 1430 ps⁻¹. En définitive, $h(\omega_\tau)$ est un terme d'enveloppe réelle très lentement variable qui module l'interférogramme dans le domaine spectral. Cette modulation n'influe donc pas sur la phase spectrale, qui est rigoureusement celle de l'interférogramme. En d'autres termes, le signal moyenné est un signal constitué d'une enveloppe et d'une porteuse dont :

- la phase à l'origine est exactement celle de l'interférogramme, c'est-à-dire le déséquilibre de phase $\delta\phi$ cherché
- le centre de l'enveloppe est le même que celui de l'interférogramme, qui est donc l'origine des délais de l'interféromètre

Dans le déroulement de l'expérience, nous sommes par ailleurs sur un grand nombre de balayages i d'origines aléatoires τ_{i1} . Le processus que nous avons décrit ci-dessus est valable pour toutes les grilles quasi-régulières, quelle que soit leur origine τ_{i1} , ce que représente la figure 5.13. Cela permet de reconstruire le signal ci-dessus avec une fréquence d'échantillonnage très grande, ce qui ne sera cependant pas vraiment nécessaire et que nous n'utiliserons pas.

Passons à l'utilisation expérimentale de cette propriété de l'interférogramme moyenné : nous avons programmé une procédure itérative, que nous appellerons procédure C par la suite, et dont le principe est résumée sur la figure 5.14. Au fur et à mesure des balayages est construite la suite des interférogrammes $\{I'_N, \tau_0\}_N$ qui converge vers sa limite, l'interférogramme moyen, dont le centre de l'enveloppe est exactement situé en $\tau_0 = 0$: ceci signifie que le délai nul est alors parfaitement connu. A l'issue d'un nombre N suffisant de balayages, nous disposons de deux mesures de l'axe τ :

- l'interférogramme du premier balayage, sur lequel on a recalé tous les autres. Cet interférogramme est constitué des points $\{I_1, \tau_1 - \epsilon_{01}\}$, où I_1 est l'interférogramme du premier balayage, et $\tau_1 - \epsilon_{01}$ est le délai associé à ces points, avec une erreur ϵ_{01} .
- l'interférogramme moyenné $\{I'_N, \tau_0\}$, moyenne des interférogrammes sur les N balayages, et déterminé sur l'axe régulier prédéfini τ_0 .

Nous appliquons alors la procédure B à ces deux données pour recaler l'interférogramme de référence sur l'interférogramme moyenné. Comme le centre

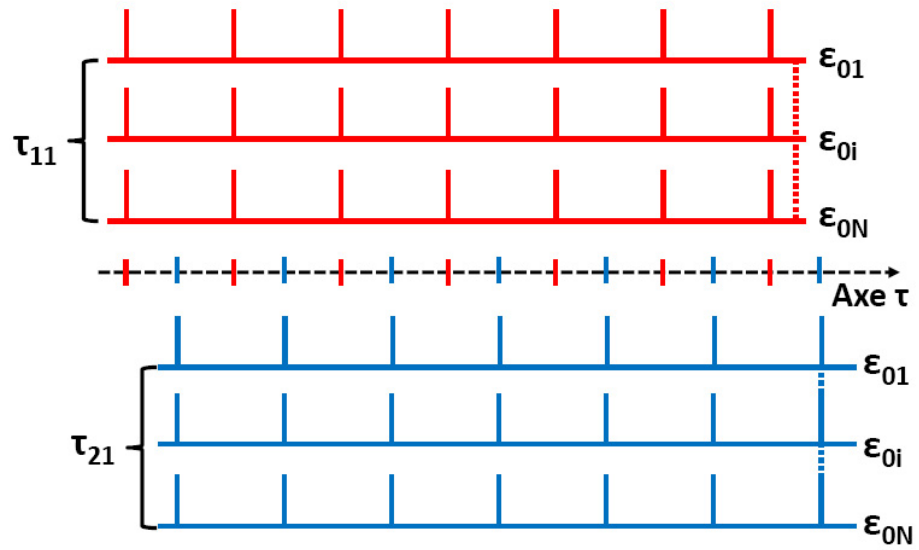


FIGURE 5.13 – Illustration de l’effet de l’échantillonnage sur un axe quasi-aléatoire. En rouge, différents balayages pour lesquels le premier point est situé à un délai τ_{11} . En bleu, différents balayages pour lesquels le premier point est situé à un délai τ_{12} . Pour chacune de ces origines, la somme des balayages fournit l’interférogramme échantillonné sur une grille de points. La somme de ces deux signaux est l’interférogramme échantillonné à une fréquence double.

de l’enveloppe de ce dernier est exactement en $\tau = 0$ (si N est suffisamment grand), la procédure B revient dans ce cas à déterminer ϵ_{01} , avec une précision, déjà caractérisée, de 90 as. Par ailleurs, nous mesurons la phase spectrale de I_N (qui est constante), et cette valeur nous fournit directement le déphasage constant $\delta\phi$ introduit par l’interféromètre, à la précision de $\omega_0 \times 90\text{as}$. Sur la figure 5.10, l’interférogramme en rouge gras correspond à l’interférogramme moyenné, au bout de 38 balayages. Comme attendu, ce dernier est situé au centre des interférogrammes de chaque balayage, ce qui corrobore le fait que la distribution ϵ_{0i} est de moyenne nulle.

Calcul de la transformée de Fourier

A l’issue d’un nombre N de balayages, nous disposons de :

- la dernière version de l’interférogramme moyenné I'_N .
- d’un signal moyenné $S_{cpu}(\tau - \epsilon_{01}, \omega_t)$

On utilise, comme mentionné précédemment, la procédure B pour mesurer la valeur ϵ_{01} . Le résultat final de la procédure de mesure du délai nul, c’est-à-dire la dernière mesure de ϵ_{01} , est représenté sur la figure 5.15. Par ailleurs, la dernière version de la phase constante de l’interférogramme moyenné est calculée, et

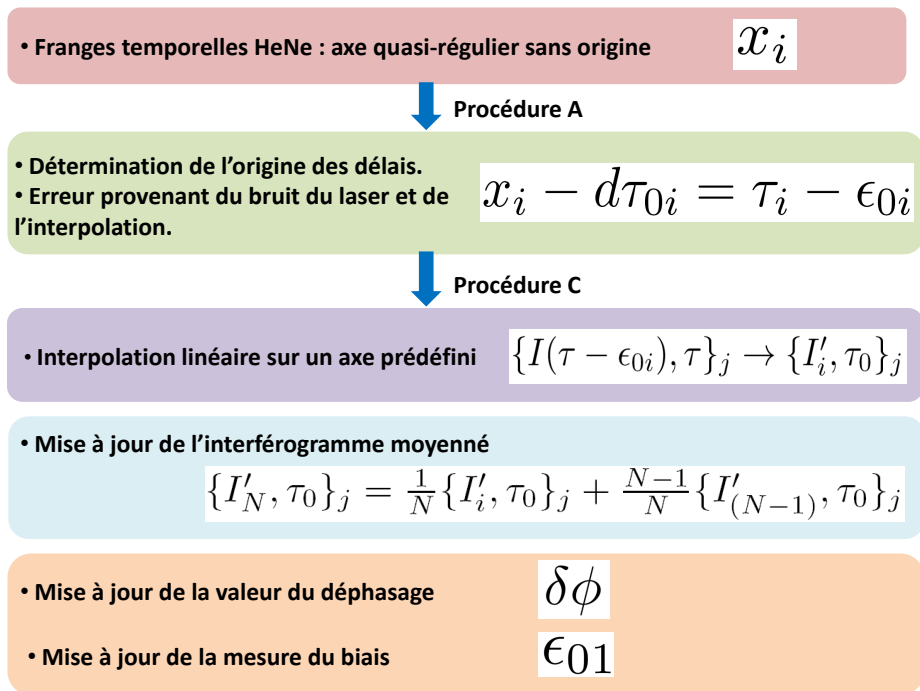


FIGURE 5.14 – Schéma de la procédure C. Chaque interférogramme i permet la détermination du délai nul de l'interféromètre avec une erreur ϵ_{0i} . La construction d'un signal moyenné, où chaque interférogramme a été interpolé sur un axe prédéfini régulier τ_0 , fournit un interférogramme dont le centre de l'enveloppe est rigoureusement placé au point $\tau_0 = 0$, et dont la phase spectrale, constante, donne le déphasage $\delta\phi$.

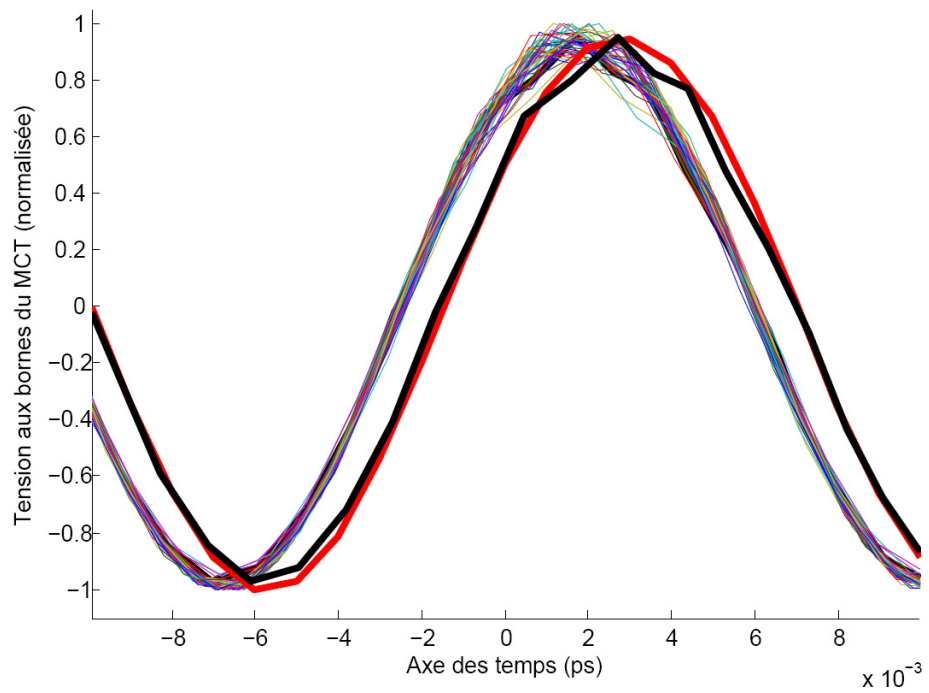


FIGURE 5.15 – Résultat final de la procédure de calibration. En couleurs, les interférogrammes recalés par la procédure B sur l'axe $\tau - \epsilon_{01}$, biaisé de l'erreur ϵ_{01} de la procédure A pour le premier balayage. En rouge gras : l'interférogramme moyenné. En noir gras : l'interférogramme du premier balayage, dont l'axe temporel a été corrigé par la procédure B à l'aide de l'interférogramme moyenné.

donne la valeur de $\delta\phi$. Il suffit ensuite de corriger les modulations à l'aide de ces deux grandeurs pour obtenir la transformée de Fourier selon ω_τ .

$$S_{cpu}(\omega_\tau, \omega_t) = \mathcal{F}^{-1}[S_{cpu}(\tau - \epsilon_{01}, \omega_t)] \cdot e^{i\omega_\tau \epsilon_{01} + i\delta\phi} \quad (5.23)$$

Il restera à corriger ensuite le signal bidimensionnel de la modulation de phase introduite par le spectromètre CPU, ce que nous traiterons dans la partie suivante.

5.3.3 Démonstration expérimentale : spectroscopie bidimensionnelle d'une impulsion infrarouge

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'expérience, nous allons, au cours de cette partie, mesurer le spectre bidimensionnel d'une impulsion infrarouge. L'expérience consistera à réaliser en parallèle la mesure de l'autocorrélation du champ en fonction du délai τ , et la collecte des franges d'interférences spectrales. Sur la figure 5.16 est représenté le montage expérimental. Une impulsion

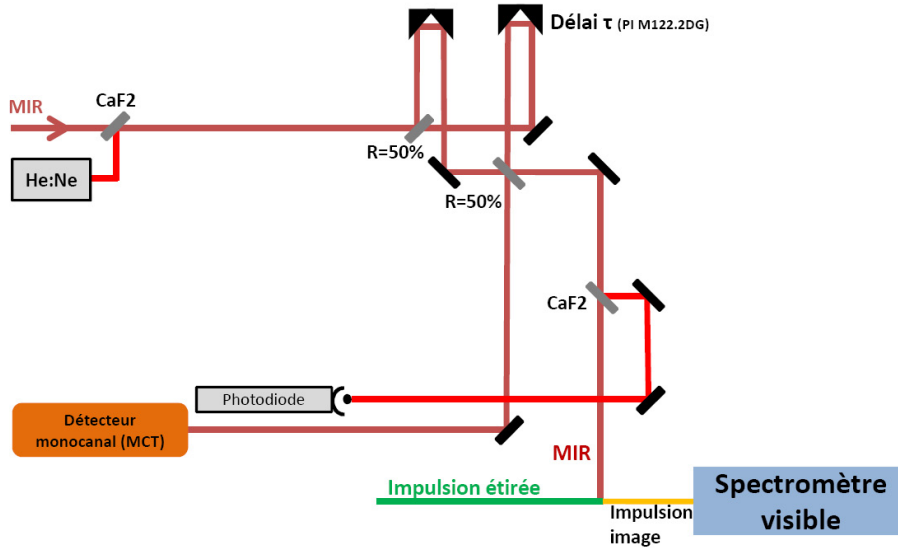


FIGURE 5.16 – Schéma de l'expérience : l'impulsion infrarouge traverse l'interféromètre de Mach-Zehnder. Une sortie de l'interféromètre est envoyée sur le détecteur MCT. L'autre sortie est envoyée au spectromètre. On enregistre les deux signaux en fonction du délai τ de l'interféromètre.

traverse un interféromètre de Mach-Zehnder dont le délai τ varie au cours du temps, puis :

- une sortie de l'interféromètre est collectée par le détecteur MCT : cette sortie servira à déterminer le délai nul $d\tau_0$ et le déphasage de l'interféromètre

par les procédures que nous avons décrites ci-dessus.

- les deux impulsions en deuxième sortie de l'interféromètre sont mélangées avec l'impulsion étirée et leurs images sont collectées par le spectromètre.
- une lame de CaF_2 , transparente pour l'infrarouge et partiellement réfléchissante à 633 nm, permet de sélectionner le signal interférométrique du laser HeNe pour l'envoyer à une photodiode, et ainsi détecter les délais relatifs τ_i

En raison de la conservation de l'énergie à la traversée d'un interféromètre, avant tout traitement numérique, nous pouvons vérifier que les deux sorties de l'interféromètre sont bien déphasées de π sur les données brutes. Ceci est représenté sur la figure 5.17.

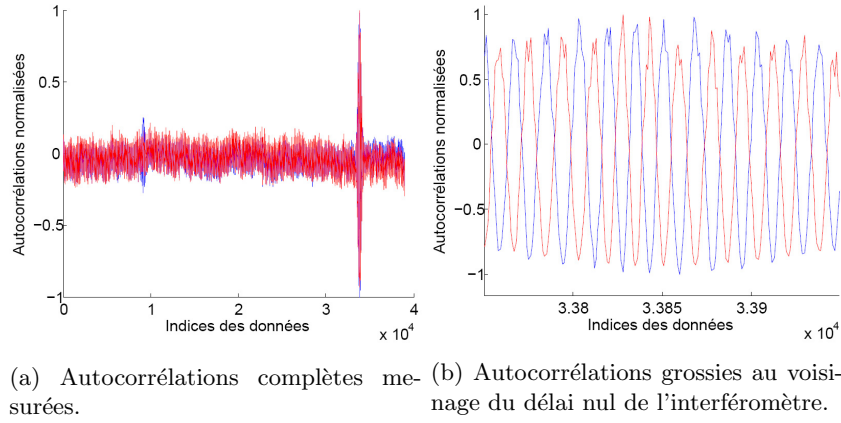


FIGURE 5.17 – Examen des autocorrélations brutes. Mise en évidence du déphasage de π entre les deux sorties de l'interféromètre. En rouge : autocorrélation issue du spectromètre, en bleu : autocorrélation issue du détecteur MCT.

On effectue alors les traitements décrits ci-dessus pour 6 balayages. On enregistre 6 fonctions $S(\tau, \omega_t)$, où S est le spectre contenant des interférences spectrales en fonction du délai τ de l'interféromètre. Examinons le signal mesuré. La première impulsion est supposée synchronisée avec l'impulsion étirée. La seconde est décalée temporellement d'un délai τ variable, et l'image de cette impulsion, courte, dans le visible s'écrit :

$$\mathcal{E}_{cpu}(t) = \mathcal{E}(t) \cdot e^{-i(\Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c(2)})t} e^{-i\frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}} \quad (5.24)$$

Examinons le terme d'interférométrie spectrale. Ce signal est un signal de type SPIDER, mais nous supposons que l'impulsion est limitée par transformée de Fourier, donc que le terme de dérivée de la phase spectrale est nul. Aussi le

terme interférométrique s'écrit-il :

$$f(\omega_t) = \mathcal{E}^*(\omega_t - \Omega_0) \cdot \mathcal{E}\left(\omega_t - \left(\Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c(2)}\right)\right) \cdot e^{i(\omega_t - \Omega_0 + \frac{\tau}{\phi_c(2)})\tau} \cdot e^{-i\frac{(\tau)^2}{2\phi_c(2)}} \quad (5.25)$$

$$f(\omega_t) = \mathcal{E}^*(\omega_t - \Omega_0) \cdot \mathcal{E}\left(\omega_t - \Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c(2)}\right) \cdot e^{-i(\omega_t - \Omega_0)\tau} \cdot e^{i\frac{(\tau)^2}{2\phi_c(2)}} \quad (5.26)$$

On a donc un signal d'autocorrélation spectrale du champ, modulé en phase par le terme :

$$S(\tau, \omega_t) = |\mathcal{E}^*(\omega_t - \Omega_0)| |\mathcal{E}(\omega_t - \Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c(2)})| e^{i(\omega_t - \Omega_0 - \frac{\tau}{\phi_c(2)})\tau + \frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}} \quad (5.27)$$

Pour chaque fréquence ω_t , il s'agit d'un signal oscillant. Dans un premier temps, examinons les projections de ces fonctions selon une fréquence, par exemple 1960 cm^{-1} . Le résultat est représenté sur la figure 5.18. On constate que ces oscillations sont parfaitement en phase, ce qui illustre le succès de la procédure B de recalage des balayages sur le premier d'entre eux. En particulier, on observe qu'il n'y pas de brouillage de franges.

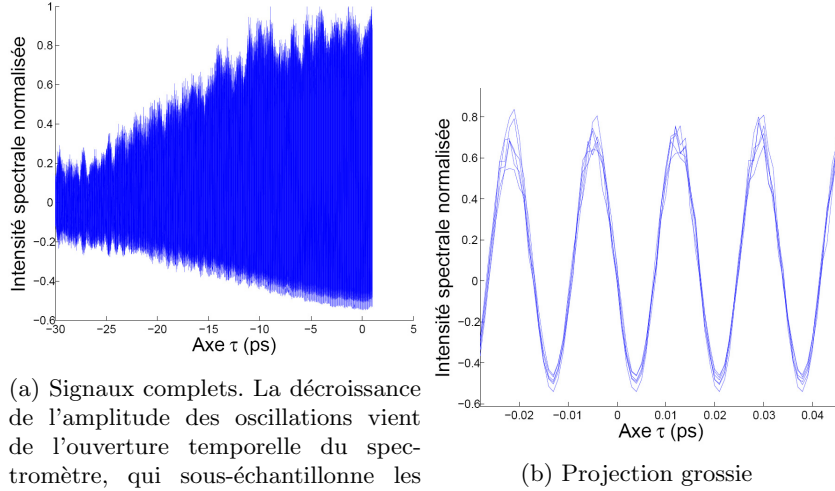


FIGURE 5.18 – Examen des projections des fonctions $S(\tau, \omega_t)$ sur l'axe $\sigma_t = 1960 \text{ cm}^{-1}$. Les différentes oscillations sont bien synchronisées, illustrant le succès de la procédure B qui rephase toutes les acquisitions sur la première d'entre elles. En rouge : signal d'oscillation moyen.

Examinons maintenant le signal bidimensionnel. De l'expression du signal précédente, nous pouvons retirer qu'il existe des lignes de phase constante dont

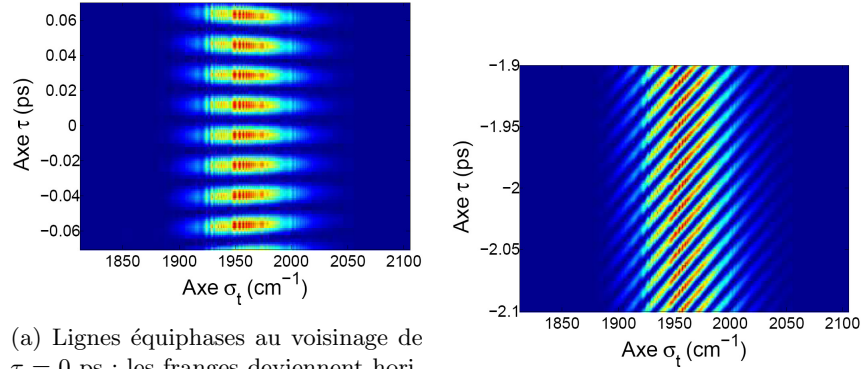
l'expression est :

$$\omega_t \tau + \frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}} = a \quad (5.28)$$

Où a est une constante entre $-\pi$ et π . Pour une variation de τ petite devant $\phi_c^{(2)}$, les lignes équiphase s'écrivent :

$$\omega_t \tau = b \quad (5.29)$$

Où $b = a + \frac{\tau^2}{2\phi_c^{(2)}}$. Les lignes de phase sont donc des droites, dont la pente augmente avec la valeur de τ : ceci est représenté sur la figure 5.19. Au voisinage du délai nul, la pente des droites est nulle, et le signal de la pente est le même que le signe du délai τ . Sur des échelles de variation de τ plus grandes, telles



(a) Lignes équi phases au voisinage de $\tau = 0$ ps : les franges deviennent horizontales. Par ailleurs, le délai nul correspond à une frange sombre car les franges spectrales sont mesurées sur la sortie de l'interféromètre présentant un déphasage de π .
(b) Zoom de la projection autour d'un délai non nul $\tau \approx -2$ ps : l'inclinaison des franges est expliquée dans le texte.

FIGURE 5.19 – Examen des lignes équi phases au voisinage de deux délais τ différents.

qu'on ne résoud pas les franges en ω_t , les lignes de phase constante proviennent de la modulation quadratique.

Si on se contente d'effectuer la transformée de Fourier selon τ de ce signal bidimensionnel, la modulation de phase quadratique déforme le spectre, ce qui apparait sur la figure 5.20. Soustrayons alors la phase de l'impulsion étirée avant la transformée de Fourier. Le résultat est représenté sur la figure 5.21, et permet d'illustrer la résolution de notre spectromètre bidimensionnel.

Examinons maintenant la projection du spectre bidimensionnel pour une fréquence ω_t donnée, afin de vérifier que la phase est bien constante d'un balayage à l'autre grâce à la procédure B. L'utilité de la procédure B est illustrée sur la figure 5.22 : comme on peut le voir, les courbes rouges, qui représentent

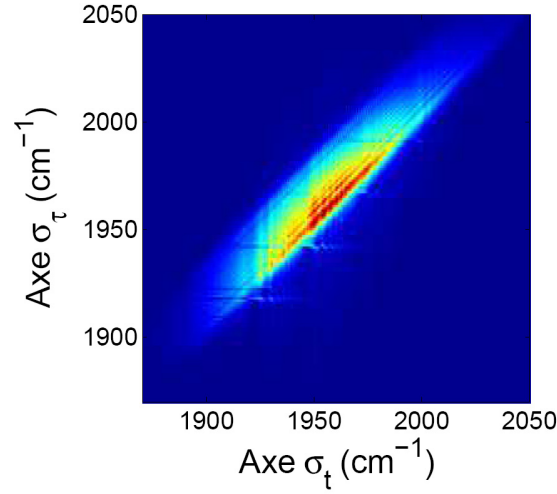


FIGURE 5.20 – Module de la transformée de Fourier du signal bidimensionnel selon τ , qui s'écrit : $\mathcal{F}^{-1}[S(\tau, \omega_t)](\omega_\tau, \omega_t)$. L'élargissement selon ω_τ provient de la modulation de phase quadratique.

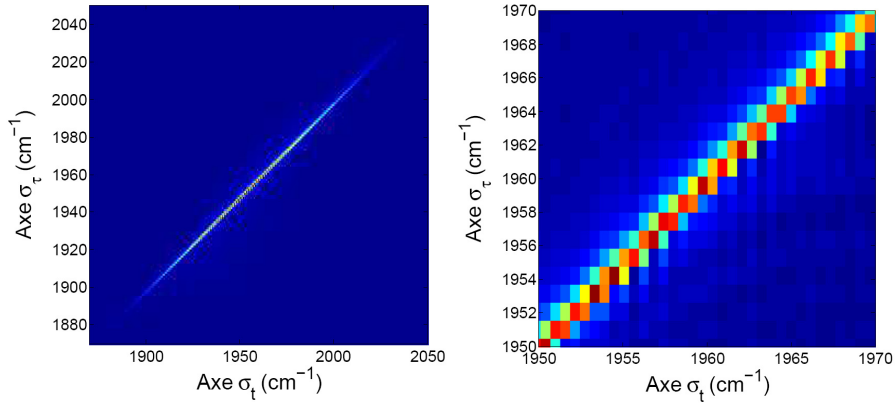


FIGURE 5.21 – Module de la Transformée de Fourier du signal bidimensionnel après soustraction de la modulation de phase : $\mathcal{F}^{-1}[S(\tau, \omega_t) \cdot e^{-i \frac{\tau^2}{2\phi_c(2)}}](\omega_\tau, \omega_t)$. Sur le spectre bidimensionnel grossi, le spectre bidimensionnel est une diagonale dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre d'un pixel.

la valeur absolue des projections, sont superposées dans les deux cas, qu'on utilise ou non la procédure B pour recaler les balayages sur le premier. Cependant, l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle s'intéresse à la partie réelle de ce signal, et nous voyons aisément que les courbes bleues sont superposées lorsqu'on utilise la procédure B, et ne le sont pas lorsqu'on se contente de la procédure A.

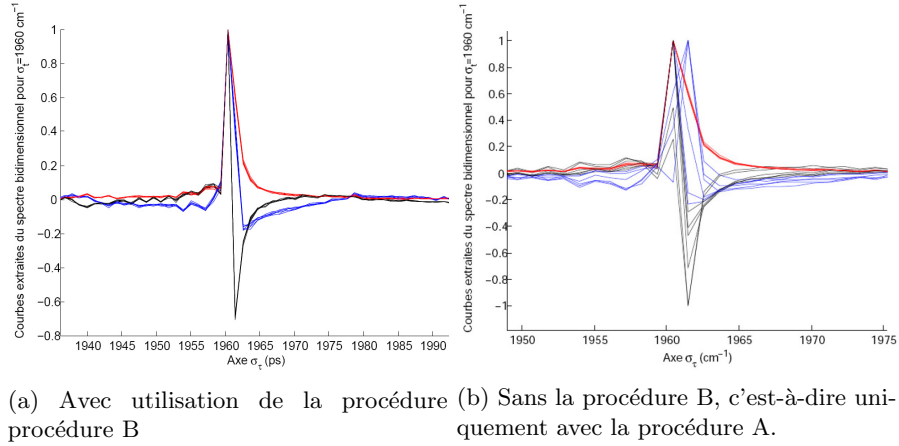


FIGURE 5.22 – Transformée de transformée de Fourier de $S(\tau, \sigma_t = 1960 \text{ cm}^{-1})$ pour les différents balayages considérés. En rouge, le module de la transformée de Fourier. En noir, la partie imaginaire, en bleu, la partie réelle de ces fonctions.

La détermination du délai nul et du déphasage entre deux impulsions à une précision suffisante entre deux impulsions constitue une des problématiques techniques en spectroscopie bidimensionnelle. La procédure numérique de « phasing » constitue une solution standard, qui est généralement améliorée par l'utilisation d'une information **a priori** sur la forme des spectres bidimensionnels pour aboutir à une précision aujourd'hui maximale de 100 as et 0.04 rad. Cependant, cette procédure nécessite l'acquisition d'un spectre de référence avec un bon niveau de bruit, ce qui augmente les contraintes expérimentales, et un traitement numérique post-expérimental.

Parallèlement à cette procédure de « phasing », plusieurs procédures de traitement des interférogrammes des impulsions de pompe ont été mises au point, pour une précision de ± 1 fs. Ceci a permis d'obtenir des spectres bidimensionnels de qualité suffisante pour résoudre des pics d'absorption jusque là cachés en spectroscopie unidimensionnel, mais la précision est insuffisante pour notre application, qui vise à analyser quantitativement la forme des taches de résonance. Aussi avons-nous proposé une amélioration de ces traitements en découplant les problèmes en deux parties. A partir des résultats de la procédure A, similaire aux procédures précédemment employées :

- une procédure B annule les fluctuations du traitement des interférogrammes d’une mesure à l’autre
- une procédure C détermine la moyenne du résultat des procédures A, et le résultat converge vers le délai nul et le déphasage de l’interféromètre. Cette procédure est itérative et nécessite un nombre suffisant de balayages pour converger vers sa limite avec la même précision que la procédure B.

En conclusion, nous avons mis au point un dispositif de mesure du délai nul $d\tau_0$ et de la phase absolue $\delta\phi$ entre les bras de l’interféromètre d’une précision meilleure que 90 as pour le délai, et que 0.04 rad pour la phase, à la condition d’effectuer suffisamment de balayages pour que la suite des interférogrammes de la procédure C ait convergé vers l’interférogramme moyenné : le nombre d’itérations nécessaires pour que cette suite converge dépend de l’incertitude de la procédure A, donc entre autres du niveau de bruit contenu dans les interférogrammes.

5.4 Considérations sur le signal expérimental

Jusqu’ici, nous avons construit un spectromètre échantillonnant précisément selon τ la fonction $S(\tau, \omega_t)$. Pour chaque valeur de τ , nous mesurons par détection homodyne le champ converti $E_{cpu}^{(3)}(\tau, \omega_t)$. Il est particulièrement important de mesurer ce champ sans modulation de phase croisée puisqu’une grande partie de l’information recherchée est justement liée à la durée de ce champ. Il sera donc question, au cours de cette partie, de correction de la modulation de phase croisée pour le champ intéressant $E^{(3)}$. Par ailleurs, comme d’autres signaux se superposent au signal utile avec le même ordre de grandeur, nous élaborerons une procédure pour éliminer expérimentalement ces signaux.

5.4.1 La correction de la modulation de phase

En géométrie BOXCARS, il est possible d’introduire un délai entre l’impulsion d’oscillateur local et la troisième impulsion participant à un champ $E^{(3)}$ (qui est différent de celui rayonné dans l’expérience en géométrie pompe-sonde, rappelons-le). Par la méthode FTSI, on peut mesurer le champ $E_{cpu}^{(3)}$. En programmant numériquement une phase quadratique centrée sur l’impulsion $E_{cpu}^{(3)}$, il est possible d’obtenir le champ $E^{(3)}$ (cf figure 5.23).

Dans notre cas d’expérience de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie pompe-sonde, l’impulsion homodyne $\mathcal{E}_s$ et l’impulsion $\mathcal{E}^{(3)}(\tau, t)$ signal sont synchrones. En outre, cette dernière est causale et d’intensité très faible par rapport à l’intensité de l’impulsion de sonde. Nous nous trouvons exactement dans les hypothèses où l’on peut utiliser la procédure de correction de phase pour la

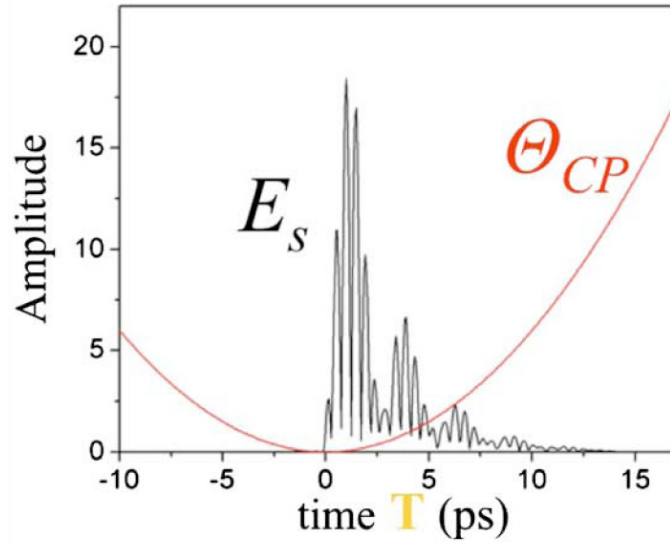


FIGURE 5.23 – Procédure employée pour soustraire la modulation de phase CPU en géométrie BOXCARS. Après mesure du champ converti par FTSI, une phase quadratique $\phi_{CP}(T)$ dont le centre est celui du champ converti est programmée et soustraite à la phase du champ converti pour obtenir le champ signal E_S (extrait de [2])

spectroscopie d'absorption.

En définitive, pour chaque spectre collecté $I_{cpu}(\tau, \omega_t)$, nous soustrayons la phase $\Phi_{corr}(t)$.

5.4.2 Examen des signaux collectés par le spectromètre

Dans le cas idéal, le signal collecté par le spectromètre ne provient que du champ rayonné $E^{(3)}(\tau, \omega_t)$. En réalité, le signal expérimental contient d'autres contributions. En effet, une fraction de chacune des impulsions de pompe est diffusée par l'échantillon dans la direction d'injection du spectromètre. Bien que leurs intensités soient faibles, la sonde réalise une détection homodyne de ces contributions, ce qui est à l'origine de la création de franges d'interférences spectrales du même ordre de grandeur que le signal. Cette section sera donc consacrée à l'étude de ce signal dans un spectre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde obtenu à l'aide d'un spectromètre CPU. Puis une procédure nouvelle menant à l'extinction de ce signal sera utilisée pour l'éliminer.

Le signal provenant de la diffusion des pompes par l'échantillon

Au niveau du spectromètre, le champ incident total s'écrit alors :

$$I(\omega_t) = |E_s(\omega_t) + \beta E_{p1}(\omega_t) + \beta E_{p2}(\omega_t)|^2 \quad (5.30)$$

Où β est la fraction d'énergie des impulsions de pompe diffusée dans la direction du spectromètre. Ceci peut être développé, les contributions en β^2 étant naturellement négligées :

$$I(\omega_t) = |E_s(\omega_t)|^2 + 2\Re[E_s(\omega_t) \cdot E_{p1}(\omega_t)^*] + 2\Re[E_s(\omega_t) \cdot E_{p2}(\omega_t)^*] \quad (5.31)$$

Ecrivons le terme interférométrique $f_d(\omega_t)$ pour la diffusion d'une pompe quelconque, dans le domaine spectral. On supposera dans cette formule que les impulsions sont limitées par transformée de Fourier, mais le résultat est valable si elles ne le sont pas. Si dt est le délai séparant les deux impulsions, ϕ_i la CEP de la pompe et ϕ_s celle de la sonde, celui-ci prend la forme, dans le domaine spectral :

$$f_d(\omega_t) = 2\beta|\mathcal{E}_s(\omega)||\mathcal{E}_p(\omega_t)|\Re e^{-i(\omega_t dt + \phi_i - \phi_s)} \quad (5.32)$$

Cette écriture fait apparaître immédiatement que $f_d(\omega_t)$ est sensible au terme de phase constante de chacun des champs. Tous les termes d'interférométrie entre la sonde et une des impulsions de pompe prennent cette forme. Ce constat est à l'origine de toutes les procédures d'élimination du signal issu de la diffusion des pompes. Dans toute cette partie sur l'élimination du bruit issu de la diffusion, nous noterons $\phi_d(\omega_t)$ la différence de phase apparaissant dans le terme d'interférence entre une pompe diffusée et la sonde.

Effet de la diffusion des pompes sur un spectre bidimensionnel

Examinons sur un spectre bidimensionnel l'effet des interférences spectrales entre les fractions des impulsions de pompe diffusées dans la direction de l'impulsion de sonde. Sur la figure 5.24 est représenté un spectre bidimensionnel où aucune procédure n'a été appliquée pour éliminer le signal de diffusion des impulsions de pompe. Plusieurs contributions peuvent être distinguées :

- trois taches de résonance situées aux points de coordonnées $\{1900, 1951\}$, $\{1925, 1951\}$ et $\{1951, 1951\}$: ceci constitue le signal de résonance recherché et sera étudié plus tard
- une ligne diagonale
- un système de franges principal, presque diagonal
- une modulation du signal qui « découpe » la diagonale, et les franges, en taches

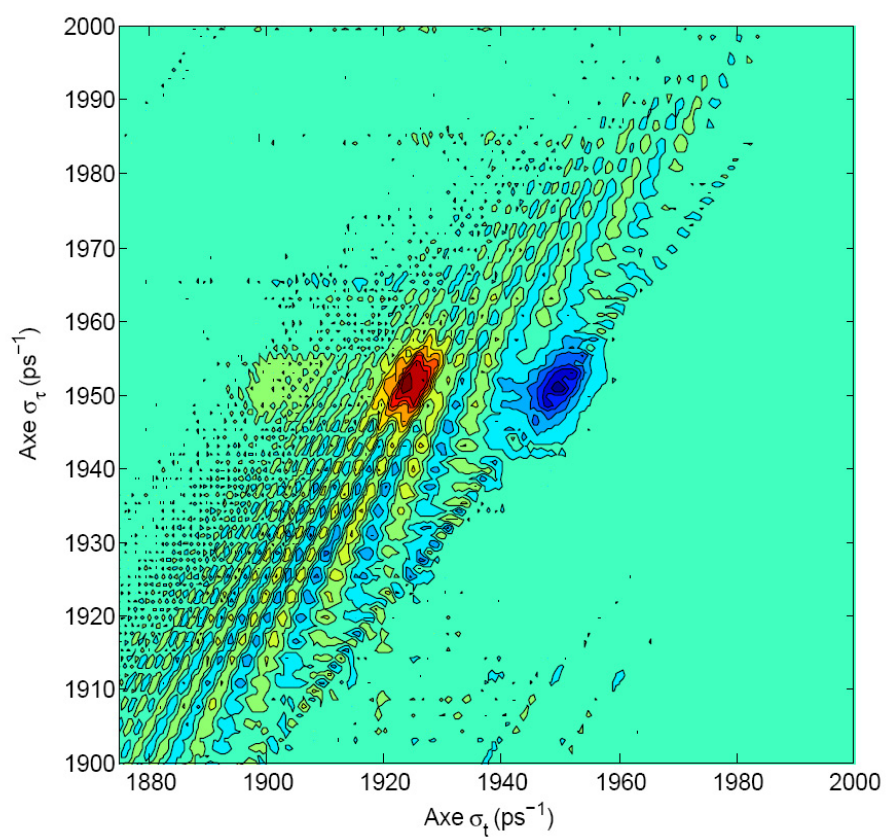


FIGURE 5.24 – Illustration de la diffusion des pompes. Le spectre bidimensionnel a été réalisé pour un temps d'attente $T = 3$ ps, et une résolution spectrale de 1 cm^{-1} selon les deux axes.

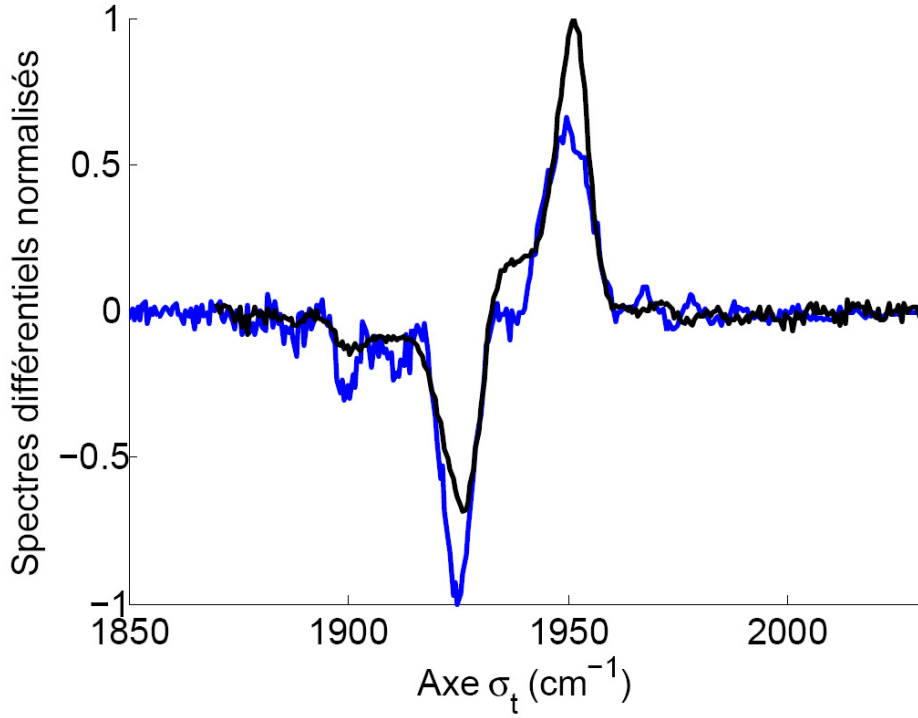


FIGURE 5.25 – En noir : spectre pompe-sonde de référence. En bleu, spectre pompe-sonde extrait du spectre bidimensionnel. La période des franges d’oscillations spectrales, environ 11 cm^{-1} , donne le temps d’attente $T = 3 \text{ ps}$ auquel a été effectué l’expérience.

Si on calcule le spectre pompe-sonde à partir du spectre bidimensionnel, les franges spectrales de diffusion apparaissent immédiatement, comme le montre la figure 5.25. En effet, la période des oscillations, environ 11 cm^{-1} , correspond bien à un délai de 3 ps, qui est la valeur du temps d’attente T réglé. Par ailleurs, le fait que les intensités des pics dans les spectre pompe-sonde de référence et extrait du spectre bidimensionnel diffèrent provient du fait que l’intensité des impulsions de pompe dans l’expérience de spectroscopie était plus élevée que lors de l’acquisition du spectre pompe-sonde de référence, et qu’on a effectué un peu d’ascension vibrationnelle, comme le prouve le pic d’absorption différentielle à 1900 cm^{-1} , associé à la deuxième transition du puits de potentiel anharmonique du CO.

Intéressons-nous au signal issu de la diffusion pour l’impulsion de pompe qui balaie l’intervalle de délai $\Delta\tau$. Le délai entre celles-ci et l’impulsion de pompe décrit donc l’intervalle $[\Delta\tau + T, T]$. Par ailleurs, lors de la préparation de l’expérience, nous imposons un délai nul entre l’impulsion sonde et l’impulsion étirée pour la calibration en ω_t . Puis nous appliquons la procédure de sous-

traction de la phase de l'impulsion étirée dans le domaine temporel, adaptée au champ signal causal et de faible intensité. Nous avons simulé l'effet de cette correction sur le signal de diffusion de la première impulsion de pompe dans le référentiel tournant, pour différents temps d'attente T . Les paramètres de la simulation sont une résolution spectrale de 1 cm^{-1} selon les deux axes (comme notre spectromètre), et une largeur à mi-hauteur des impulsions de 3.5 THz. Les résultats sont représentés sur les figures 5.27 (où $T = 0 \text{ ps}$), 5.26 ($T = 1 \text{ ps}$), et 5.28 ($T = 3 \text{ ps}$). Comme il apparaît dans ces spectres, la diffusion de

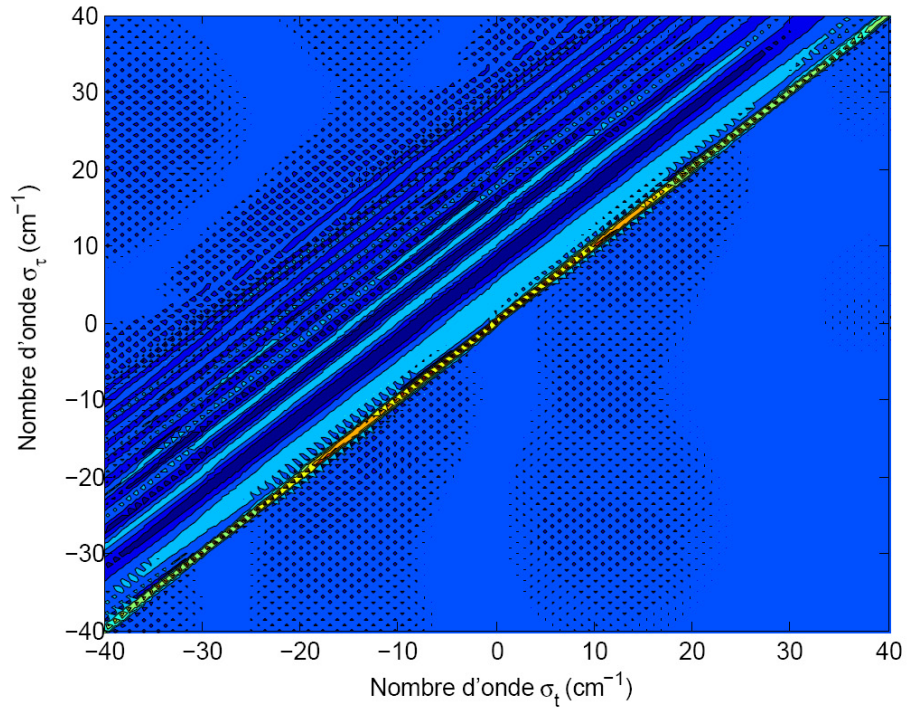


FIGURE 5.26 – Simulation du spectre bidimensionnel de diffusion de la première impulsion de pompe pour un temps d'attente de $T = 0 \text{ ps}$. Pour chaque spectre, la procédure de correction de modulation de phase croisée pour un champ causal faible a été appliquée.

la première impulsion de pompe introduit un système de franges. Le pas et la forme des franges pour la simulation à $T = 3 \text{ ps}$ (cf figure 5.27) correspondent au système de franges observés sur le spectre bidimensionnel de HbCO présenté dans la figure 5.24, ce qui confirme l'origine de ces franges. En outre, il paraît donc nécessaire de mettre au point une procédure pour éliminer ce signal de diffusion, qui sera le sujet de la suite de cette section.

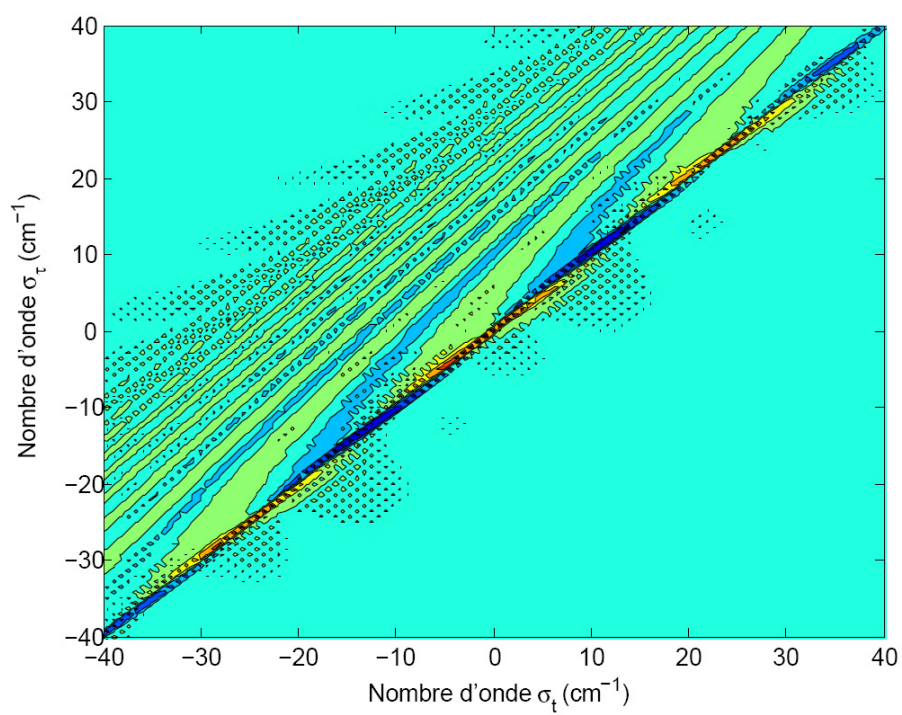


FIGURE 5.27 – Simulation du spectre bidimensionnel de la diffusion de la première impulsion de pompe pour un délai pompe-sonde $T = 1$ ps.

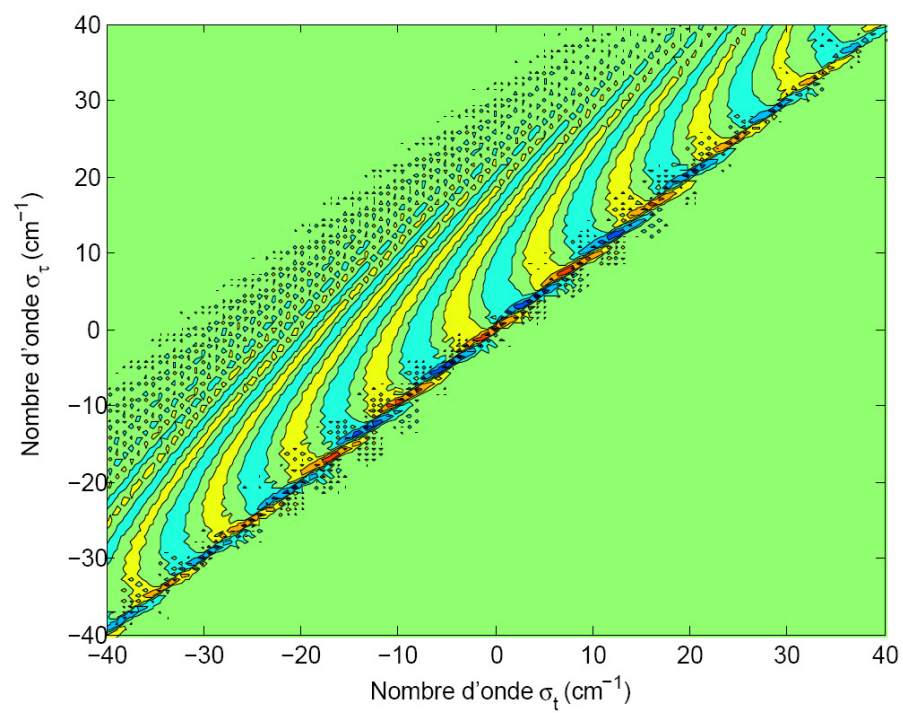


FIGURE 5.28 – Simulation du spectre bidimensionnel de la diffusion de la première impulsion de pompe pour un délai pompe-sonde $T = 3$ ps.

5.4.3 Elimination du signal de diffusion des pompes

Nous avons donc mis au point une procédure simple pour éliminer le signal de diffusion des pompes par interférences destructives. Cette procédure reprend un principe issu du cyclage de phase, que nous avons réutilisé au travers d'une méthode simple nécessitant simplement de faire tourner l'échantillon en continu à l'aide d'un moteur.

Le cyclage de phase

Si on dispose d'un façonneur capable de contrôler la CEP des impulsions de pompe, un protocole immédiat permet d'éliminer le signal de diffusion. En effet, en réalisant deux mesures 1 et 2 pour lesquelles on règle $\phi_1 = \phi_2 = 0$ puis $\phi_1 = \phi_2 = \pi$, on obtient, pour chaque pompe, deux signaux de diffusion dont seules les phases diffèrent. Pour une pompe quelconque, la somme des deux mesures donne :

$$f_{d1}(\omega_t) + f_{d2}(\omega_t) = f_{d1}(\omega_t)[1 + e^{i\pi}] = 0 \quad (5.33)$$

Les termes issus de la diffusion interfèrent destructivement pour chacune des pompes. A l'inverse, le signal de génération de dipôle non-linéaire n'évolue pas d'une mesure à l'autre (puisque sensible à $\phi_1 - \phi_2$), si bien qu'additionner les mesures 1 et 2 a également conduit à augmenter le rapport signal-sur-bruit. Ce procédé est un exemple de cyclage de phase, qui peut donc être utilisé pour éliminer la diffusion des pompes. Il est remarquablement aisé à mettre en oeuvre si l'on dispose de façonneurs d'impulsions [154, 103].

Quasi-cyclage de phase discret Une façon élégante de réaliser un cyclage de phase approximatif est le quasi-cyclage de phase. L'idée centrale est de considérer qu'une variation du délai plus petite qu'un cycle optique est quasi-équivalente à un offset de phase de π , qui est nommé π^* , car l'enveloppe temporelle est longue devant le cycle optique et pourra être considérée comme invariante par ce délai très court [15]. Imposons à un champ $\mathcal{E}(\omega) = A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)}$ un délai de $\frac{\pi}{\omega_0}$:

$$\mathcal{E}(\omega) = A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)} \cdot e^{i((\omega - \omega_0)\frac{\pi}{\omega_0} + \pi)} \quad (5.34)$$

Comme $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$, la pente de la phase spectrale est petite devant l'offset de π . En sommant le champ et sa version « quasi-déphasée », le même phénomène d'interférence destructive se produit que dans la démarche du cyclage de phase rigoureux. Un schéma de principe est représenté sur la figure 5.29. Cette variation du délai, dont on exige alors qu'elle soit très précise et synchrone avec le

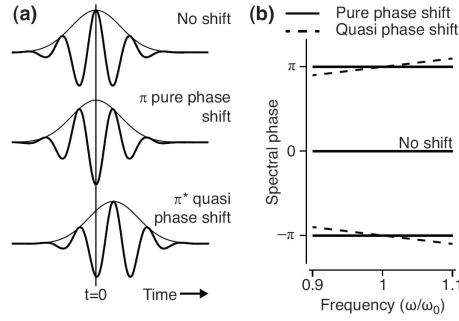


FIGURE 5.29 – Quasi-cyclage de phase discret : l'introduction d'un délai égal à une période de la porteuse peut être vu comme un déphasage de π de la porteuse car la translation de l'enveloppe est minimale (figure extraite de [15])

laser, peut être menée à bien à l'aide d'un modulateur photo-élastique dans le cas de lasers cadencés à 1 kHz [15].

Quasi-cyclage de phase continu Inspirée de l'idée précédente, une alternative originale que nous avons considéré consiste à faire osciller en continu le bras motorisé de la sonde durant l'expérience. En d'autre terme, au lieu de réaliser des mesures à une liste de délais prédéfinis ($\frac{\pi}{\omega_0}$ et $-\frac{\pi}{\omega_0}$), nous mesurons le signal pour des délais aléatoires entre ces deux délais extremum. Pour chacun de ces délais, l'impulsion sonde subit donc un quasi-déphasage aléatoire entre $-\pi$ et $+\pi$.

$$\mathcal{E}(\omega) = A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)} \cdot e^{i(\omega - \omega_0) \frac{t'}{\omega_0} + \omega_0 t'} \quad (5.35)$$

$$\mathcal{E}(\omega) \approx A(\omega) \cdot e^{i\phi(\omega)} \cdot e^{i\omega_0 t'} \quad (5.36)$$

$$(5.37)$$

L'avantage de cette procédure tient avant tout à sa grande simplicité. Il n'y a pas besoin d'ajouter un dispositif cadencé à la fréquence du laser, ni que la variation du chemin optique soit très précise : nous réalisons cette variation continu du délai à l'aide d'un simple moteur PI M122.2DG. Toutefois, dès lors que le chemin optique de la sonde est modulé, le spectre est translaté à cause du spectromètre CPU. Cette translation $\delta\sigma$ provient de la variation de la fréquence instantanée de l'impulsion étirée à chaque délai t' . La déviation $\delta\sigma$ est établit pour le délai $\frac{\pi}{\omega_0}$:

$$\delta\sigma = \frac{1}{2\omega_0 c \phi_c^{(2)}} \quad (5.38)$$

Où $\phi_c^{(2)}$ est la dérive linéaire de fréquence de l'impulsion étirée. Pour $\omega_0 = 380$ ps⁻¹, $\delta\sigma = 0.01$ cm⁻¹, ce qui est finalement bien inférieur à la résolution du

spectromètre. Examinons un exemple de spectre différentiel où nous avons testé cette technique de modulation de phase pour éliminer les franges spectrales de diffusion des pompes 5.30. Comme dans le cas du quasi-cyclage de phase

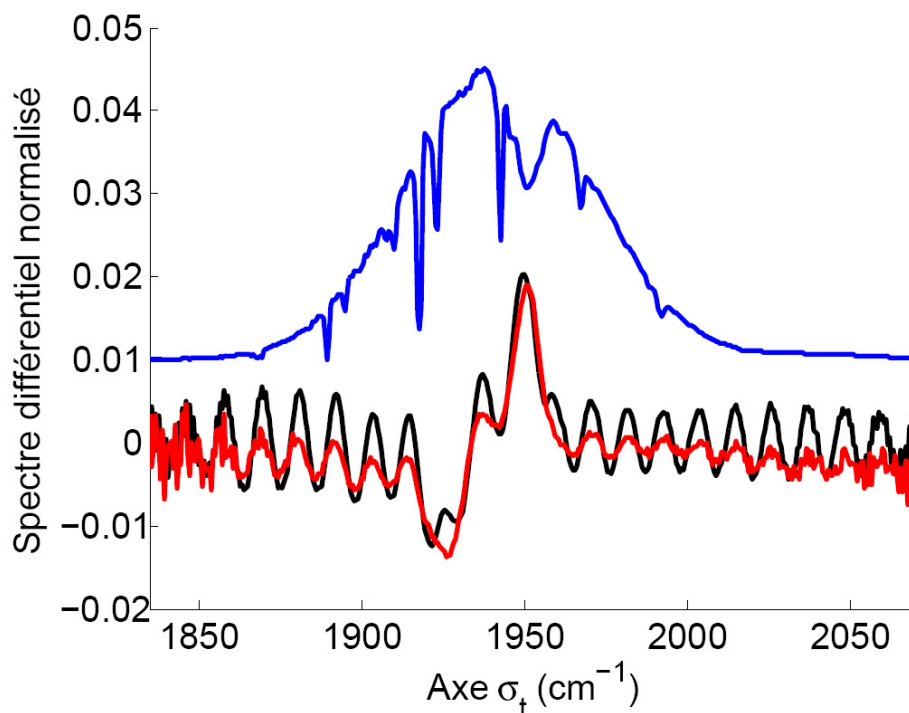


FIGURE 5.30 – Elimination du signal de diffusion des pompes par quasi-cyclage de phase en continu pour un délai pompe-sonde $T = 3\text{ps}$. En noir, spectre pompe-sonde brut : au signal pompe-sonde se superposent les franges spectrales issues de la diffusion et d’amplitude comparable au signal utile. En rouge, moyenne du signal pompe-sonde sur 450 tirs laser lorsque la modulation de phase est effectuée par le moteur. En bleu, spectre de l’impulsion de sonde.

discret, les franges spectrales issues de la diffusion sont fortement atténuées sans disparaître complètement, en particulier aux bords du spectre. En définitive, cette méthode s’est avérée insatisfaisante, et nous avons eu recours à une autre méthode originale.

Modulation de phase aléatoire par diffusion non stationnaire

Une alternative puissante au cyclage de phase consiste à tirer parti de la diffusion de l’échantillon lorsque celui-ci est mis en mouvement continu. Le signal de détection homodyne de diffusion des pompes disparaît alors par interférence destructive, sans que le signal utile ne soit modulé, lorsqu’on intègre la mesure dans le temps. Expérimentalement, il suffit qu’un moteur, monté sur le

porte-échantillon, fasse tourner l'échantillon autour d'un axe parallèle mais non confondu avec l'axe optique (ou axe de propagation de la sonde) en continu pour assurer cette modulation de phase aléatoire. Le principe de la technique est représentée sur la figure 5.31. En effet, les contributions que l'on cherche

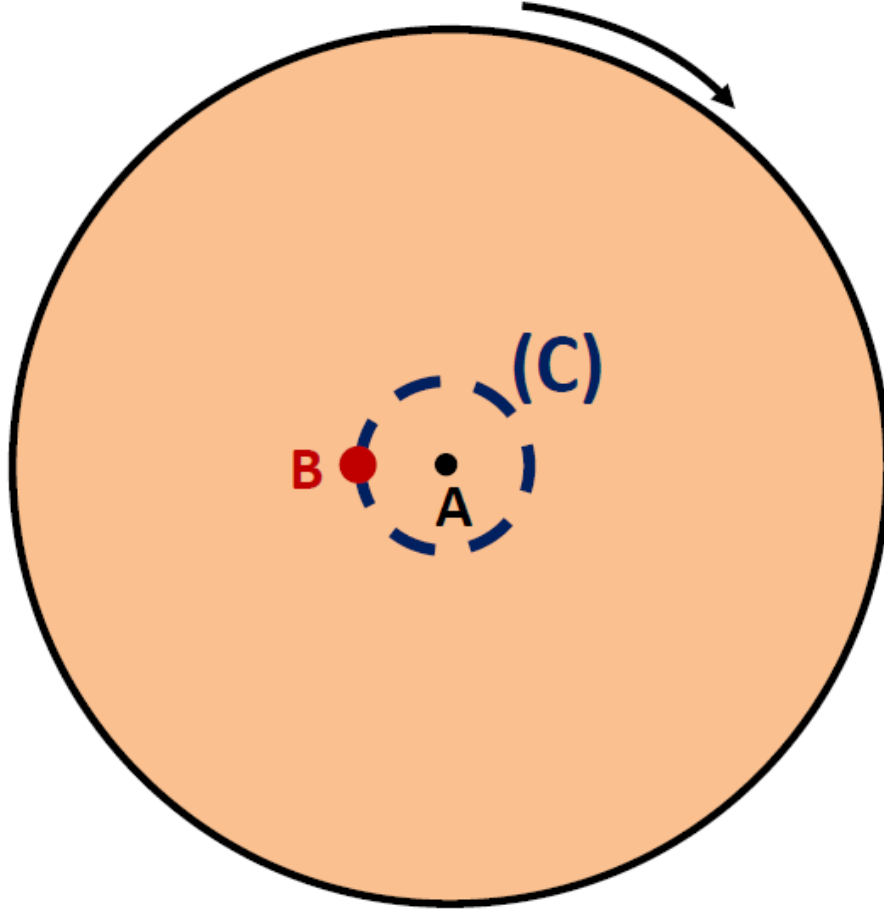


FIGURE 5.31 – Description du procédé d'élimination des franges spectrales issue des interférences entre la diffusion des pompes par l'échantillon et la sonde. L'échantillon est mis en rotation continue autour de son centre (A), non confondu avec la tache focale de la sonde (B) : le lieu des points de l'échantillon sondé par l'expérience décrit un cercle (C) dans l'échantillon, ce qui module aléatoirement la phase affectée aux fractions diffusées des impulsions de pompe.

à éliminer proviennent de la diffusion par l'échantillon. Ce diffuseur est caractérisé en chacun de ses points $\vec{r}$ par une transmission complexe qui introduit dans chaque impulsion diffusée une phase constante aléatoire $\phi(\vec{r})$. Cette distribution est supposée stationnaire. On associe à cette distribution un rayon de corrélation r_c , caractéristique du diffuseur, tel que les phases introduites par deux points $\vec{r}$ et $\vec{r}'$ sont complètement décorrélées quand $|\vec{r} - \vec{r}'| > r_c$.

Lorsque le moteur est en mouvement continu, la phase introduite en un point fixe $\vec{r}$ de la tache de focalisation du laser (la tache centrée en (B) sur la figure 5.31) n'est plus constante en fonction du temps et prend une valeur aléatoire à chaque tir laser. L'intégration dans le temps de ce signal interférométrique est nulle. Le bruit issu de la diffusion des pompes dans la direction du spectromètre est efficacement éliminé au bout de 20 mesures de spectres environ, ce qu'illustre la figure 5.32. Tous les spectres bidimensionnels présentés par la suite utiliserons

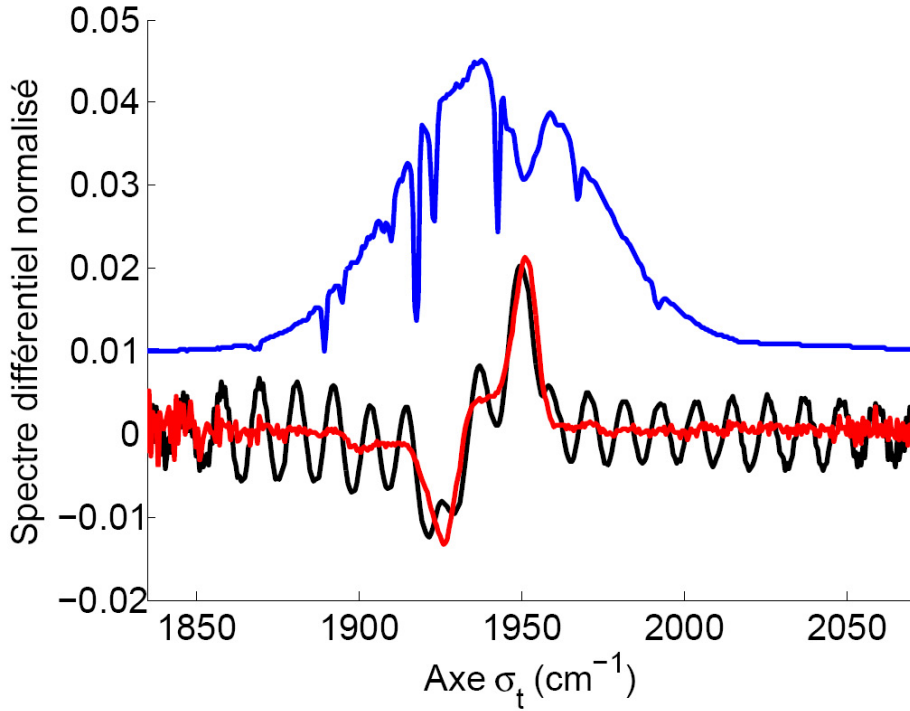


FIGURE 5.32 – Elimination du signal de diffusion des pompes par rotation de l'échantillon en continu pour un délai pompe-sonde de 3ps. En noir, spectre pompe-sonde moyenné, moteur à l'arrêt. En rouge, moyenne du signal pompe-sonde sur environ 20 tirs laser, moteur en rotation continu. Le pic à 1900 cm^{-1} provient de l'absorption à ω_{12} .

cette procédure.

5.4.4 Considérations sur les autres sources de bruit

Les autres sources de bruit sont difficiles à isoler, et peuvent amener à augmenter le temps d'acquisition pour obtenir un spectre de qualité. Cependant, il est possible de filtrer une partie de ce bruit dans le domaine spectral uniquement en réglant la vitesse du bras motorisé commandant le délai τ [57].

Partons d'une expérience collectant N points, grandeur qui reste fixée dans

toute la suite et qui fixe le temps d'acquisition. Dans l'expérience, on échantillonne la fonction $S(\tau, \omega_t)$ selon τ . Le laser étant cadencé à 1kHz, et la vitesse du moteur étant approximativement constante, le pas temporel d'acquisition $d\tau$ s'écrit :

$$d\tau = v \cdot 1\text{ms} \cdot \frac{2}{c} \quad (5.39)$$

Où v est la vitesse moyenne du moteur. Comme on calcule le spectre par FFT, fréquence d'échantillonnage spectrale et temporel, et intervalles d'acquisition sont liés par les relations suivantes :

$$\Delta\tau = N \cdot d\tau \quad (5.40)$$

$$\Delta\nu = \frac{1}{d\tau} \quad (5.41)$$

$$d\nu = \frac{1}{\Delta\tau} \quad (5.42)$$

Où $\Delta\tau$ est la plage temporelle couverte, $\delta\nu$ est la bande spectrale couverte et $d\nu$ est le pas d'échantillonnage spectral. Le critère de Shannon-Nyquist spécifie une condition nécessaire pour ne pas perdre d'information par recouvrement de spectre : c'est-à-dire que $\Delta\nu \geq \delta\nu_s$ où $\delta\nu_s$ est le support spectral du signal qu'on cherche à mesurer. Toutefois, à nombre de points N fixé, augmenter $\Delta\nu$ implique de diminuer $\Delta\tau$, ce qui nuit à la résolution spectrale. Un autre point de vue est de dire qu'augmenter $\Delta\nu$ au-delà de $\Delta\nu_0$ implique de mesurer du bruit en plus. Un bon compromis entre résolution spectrale et critère de Shannon-Nyquist semble donc être d'ajuster $\Delta\nu$ à $\Delta\nu_0$ pour obtenir la meilleure résolution spectrale possible, à nombre de points N fixé. Dans les faits, cela équivaut à augmenter la vitesse du moteur, en-deçà de 1.25mm.ms^{-1} qui est la valeur fixée par le critère de Shannon-Nyquist (pour $\nu_0 = 60\text{ THz}$) Cependant, notre technique d'échantillonnage ne collecte pas les points sur un axe τ régulier mais en des points τ' disposés aléatoirement sur cet axe. Effectuer la transformée de Fourier par FFT d'une fonction échantillonnée en des points irrégulièrement espacés introduit un niveau de bruit considérable dans le domaine spectral, en conséquence nous interpolons linéairement les données sur un axe régulier, τ_0 , avant la FFT. Le bruit issu de cette interpolation est essentiellement lié au pas d'échantillonnage dans le domaine temporel, aussi avons-nous maintenu une vitesse du moteur relativement faible, de 0.15 mm.s^{-1} pour les spectres que nous allons présenter dans la section suivante. En améliorant la technique de traitement des données (c'est-à-dire en remplaçant l'interpolation par une procédure qui est en cours de mise en place), ce défaut de notre spectromètre pourra être corrigé, et la vitesse du moteur être augmentée.

5.5 Résultats expérimentaux et physique sondée par la spectroscopie bidimensionnelle

Au cours de cette dernière partie seront présentés les premiers résultats des expériences de spectroscopie bidimensionnelle réalisées au cours de ce travail. Ces expériences ne peuvent être interprétées rigoureusement qu'en dehors du modèle de Bloch, aussi commencerons-nous par une introduction à la physique sondée par notre expérience. Quelques éléments seront mentionnés, qui permettent d'établir un lien intuitif entre signal expérimental et phénomènes mis en jeux. Puis, un état de l'art de la modélisation de HbCO sera présenté. Enfin, pour terminer cette partie introductive, nous décrirons brièvement la préparation des échantillons. Dans un second temps, nous présenterons nos premiers résultats, et en discuterons en particulier la précision de la calibration en origine des délais et en phase. Enfin, et puisqu'un des objectifs de ce travail consistait à comparer nos données à des spectres bidimensionnels calculés par Cyril Falvo (ISMO) et Chris Meyer (LCAR), issus d'une modélisation récente de HbCO, de premiers résultats quantitatifs seront présentés.

5.5.1 Introduction à la physique sondée par la spectroscopie bidimensionnelle

L'analyse de la forme des taches de résonance renseigne spécifiquement sur la dynamique des fréquences de résonances des vibrations du CO. Dans le premier chapitre, nous avons établi une méthode simple permettant de comprendre l'origine du signal issu d'une expérience de spectroscopie bidimensionnelle cohérente : ceci nous a entre autres permis de saisir les avantages de la géométrie pompe-sonde et d'un échantillonnage dans le domaine temporel plutôt que fréquentiel (approche du « hole-burning »). Néanmoins, nous avons explicitement découpé le problème en une suite d'interactions successives déclenchées par des impulsions analytiques. Chacune de ces impulsions déclenchait une réponse linéaire dont la réponse percussionnelle était G_{nm} . La limite de cette approche réside précisément dans le choix de séquencer le problème en réponses percussionnelles indépendantes.

Dans un premier temps, nous donnerons une expression plus complète de la fonction réponse d'une expérience de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie pompe-sonde. Puis, nous extrairons de cette formule une interprétation simple en termes de fonction de corrélation, recouvrant la compétition de plusieurs corrélations d'origines différentes. Cette interprétation est la démarche habituellement utilisée pour exploiter les spectres bidimensionnels de corrélation. Cependant, elle est inexacte [53], sauf dans un cas particulier que nous rappel-

lons [101].

Compétitions des processus d'élargissement homogène et inhomogène

L'élargissement homogène De manière générale, on définit le bain comme étant l'ensemble du système qui ne participe pas directement au signal [131]. Une vibration unique, qu'on suppose limitée à deux niveaux d'énergie $|g\rangle$ et $|e\rangle$, est plongée dans un milieu constitué de beaucoup d'autres systèmes quantiques (vibrations, états électroniques, etc) : l'état quantique de l'ensemble de ces autres systèmes sont notés $|\alpha\rangle$. L'opérateur densité $\hat{\rho}$ s'écrit dans la base tensorielle $\{|g\alpha\rangle, |e\alpha'\rangle\}$, où il y a une infinité d'éléments α, α' . Les états du système sont couplés entre eux et, de manière générale, le hamiltonien agissant sur la vibration comprend un terme de couplage avec le bain [100, 1, 25, 131] :

$$\hat{H}_{\text{CO,B}}(t) \quad (5.43)$$

Où le potentiel couplé $H_{\text{CO,B}}(t)$ est le même pour toutes les molécules. Les couplages impliquent que chaque cohérence interfère avec de nombreuses autres cohérences de fréquences de résonance différentes : le processus d'interférences destructives qui en résulte est équivalent, dans l'écriture du hamiltonien réduit agissant sur l'opérateur densité réduit $\hat{\sigma}$, à une fluctuation de la fréquence de résonance $\delta\omega(t)$ pour la cohérence considérée qui conduit à l'annulation, généralement rapide, de chaque cohérence [1]. L'interaction avec ce bain est ainsi responsable de l'élargissement des raies d'absorption. Cet élargissement étant le même pour toutes les vibrations, il est appelé élargissement homogène.

Les fluctuations du potentiel Par ailleurs, chaque vibration est plongée dans un hamiltonien $\hat{H}_{\text{CO}}$, qui est fonction de la position $\{\vec{R}\}$ de la vibration dans la surface de potentiel [113] :

$$\hat{H}_{\text{CO}}(\vec{R}) \quad (5.44)$$

Les vibrations ont donc des fréquences de résonance différentes : comme le champ total est la somme des champs rayonnés par chaque vibration, la distribution de ces fréquences de résonance est responsable d'un élargissement dit inhomogène du spectre. Pour chaque vibration, cet hamiltonien fluctue par ailleurs au cours du temps, ce qui introduit une autre fluctuation de la fréquence de résonance $\delta\omega(t)$. On appelle alors diffusion spectrale le processus de déphasage dû aux évolutions de la surface de potentiel (échange d'énergie entre vibrations, mouvement de la vibration, couplages entre vibrations etc).

Les deux processus entrent en compétition dans la forme du spectre d'absorp-

tion. En particulier, dans le cas des solutions aqueuses (comme, ici, la protéine HbCO plongée dans D₂O), les échelles de temps de la fluctuation de la conformation structurelle et du bain sont comparables et il n'est plus possible d'isoler simplement les contributions participant à la largeur des spectres [25, 53].

Fonction réponse de l'expérience de spectroscopie bidimensionnelle en géométrie pompe-sonde

La somme de ces deux processus est couramment représentée sous la forme d'un hamiltonien perturbatif $\delta\hat{H}_0(t)$ [25, 113] et le hamiltonien vu par une molécule s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta\hat{H}_0(t) \quad (5.45)$$

Le calcul du champ analytique total mesuré est un calcul courant en spectroscopie non-linéaire femtoseconde, et ne présente pas de difficulté [101, 113]. Les seules hypothèses effectuées au cours du calcul sont :

- le hamiltonien perturbatif est faible devant celui à l'équilibre
- les impulsions sont supposées infiniment brèves

Le résultat du calcul pour une vibration donne :

$$S(t) = |\mu_{eg}|^4 \cos\left(\omega_{eg}\tau + \int_0^\tau \delta\omega_{eg}(t')dt'\right) \cos\left(\omega_{eg}t + \int_{\tau+T}^{\tau+T+t} \delta\omega(t')dt'\right) \quad (5.46)$$

Où chaque $\delta\omega_{eg}(t')$ est la fluctuation de fréquence de résonance de la vibration qu'on va étudier. Comme le champ émis est la somme des champs rayonnés par toutes les vibrations, qui ont des fréquences de résonance différentes, on représente alors le hamiltonien total comme un hamiltonien stochastique, c'est-à-dire une variable aléatoire évoluant au cours du temps. En chaque instant, $\delta\omega(t)$ est une variable aléatoire et, pour une fréquence donnée $\delta\omega_i$, $P_t(\delta\omega_i)$ est la densité de probabilité à l'instant t de vibrations dont la fréquence de résonance est $\delta\omega_i$.

Le signal de spectroscopie bidimensionnelle échantillonne directement le processus stochastique $\delta\omega(t)$ en quatre instants t : l'instant d'arrivée des trois impulsions excitatrices, et l'instant d'arrivée de l'impulsion homodyne. Un aspect très puissant de la spectroscopie bidimensionnelle est donc qu'elle mesure directement n'importe quel type de fluctuation [135].

Remarquons que le modèle des fluctuations stochastiques des résonances ne permet pas de représenter la relaxation des populations [113], et on peut éventuellement ajouter un coefficient heuristique de relaxation des populations en plus [130] pour en tenir compte. Cependant, nous nous intéressons ici à la fluctuation de fréquence de résonance de la transition $\sigma_{10} = 1951 \text{ cm}^{-1}$, et non à la relaxation des populations. En conséquence, la compréhension du signal

spectroscopique à partir d'un processus stochastique sera parfaitement adaptée à notre expérience.

Développement perturbatif à l'ordre deux : la fonction de corrélation gaussienne

Pour un processus stochastique $\delta\omega(t)$, Kubo a introduit une fonction $g(t)$ appelée fonction de forme de raie, définie telle que :

$$e^{-i \int_0^t \delta\omega(t') dt'} = e^{-g(t)} \quad (5.47)$$

Cette fonction $g(t)$ permet de représenter l'évolution dans le temps d'un processus stochastique à partir de ses moments et sous la forme d'une exponentielle. Lorsqu'on se contente d'un développement à l'ordre deux en moments, la fonction $g(t)$ est directement liée à l'autocorrélation $C(t) = \langle \delta\omega(t) \delta\omega(0) \rangle$ du processus stochastique, et s'écrit :

$$g(t) \approx \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \delta\omega(t_1) \delta\omega(t_2) \rangle \quad (5.48)$$

Le support temporel de cette fonction définit une durée de mémoire. On appelle aussi communément cette fonction $C(t)$ la FFCF pour « Frequency-Frequency Correlation Function », ou encore fonction de corrélation à deux temps. Ce développement à l'ordre deux n'est exact que si le processus stochastique est gaussien, puisque les moments d'ordre plus élevé sont alors nuls par définition.

Le modèle de relaxation de Bloch Lorsque la fonction $C(t)$ est de support temporel très court devant les autres échelles de temps, alors $g(t) = \Gamma t$: on reconnaît le modèle de Bloch pour la relaxation des cohérences et des populations. Cette fonction de corrélation est caractéristique des processus sans mémoire, dit de Markov. L'élargissement du spectre a alors la forme d'une raie de forme lorentzienne, dont la largeur à mi-hauteur vaut la constante de temps de relaxation des cohérences et des populations, T_2 . Dans le cas de la vibration CO de la protéine HbCO plongé dans D₂O, les temps de relaxation sont connus, $T_2 = 1.6\text{ps}$ [143], $T_1 = 18\text{ps}$ [111].

Physiquement, la persistance de la corrélation implique directement que les intensités issues de processus rephasants sont supérieures à l'intensité des contributions non-rephasantes [118]. En effet, pour une vibration choisie possédant une fréquence de résonance $\delta\omega_1$ lors de l'arrivée de la première impulsion. Si la corrélation est maintenue au bout d'un temps d'attente T , alors cette vibration produira un écho de photon, pour un chemin de cohérence résonant, au bout du temps $t = \tau$, et ceci sera valable pour toutes les vibrations. Les processus

non rephasants des différentes vibrations, par nature, ne seront jamais remis en phase et ne produiront pas cet écho de photon.

$C(t)$ s'interprète donc comme la probabilité conditionnelle qu'une vibration ait une fréquence de résonance ω_2 à l'instant t , sachant qu'elle avait la fréquence ω_1 à $t = 0$ [53, 118]. Le spectre bidimensionnel peut alors être compris comme une carte de corrélation entre une fréquence excitée à sa résonance ω_r par la première impulsion, et excitée à la fréquence résonante ω_t à la troisième impulsion, au bout du temps d'attente T .

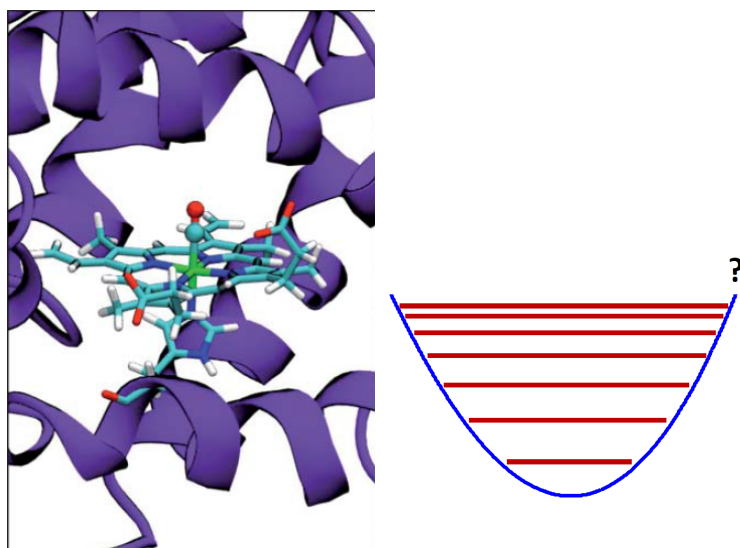
5.5.2 L'échantillon HbCO

Au cours de cette partie, nous allons quitter le cadre général qui exprime les fluctuations en processus stochastique, pour présenter brièvement les avancées concernant la modélisation du puits de potentiel de la vibration CO dans HbCO, ce qui reste en fait l'objectif principal.

Etat de l'art de la modélisation du HbCO

L'hémoglobine, et plus généralement les hémoprotéines, sont des protéines qui ont été largement étudiées auparavant, principalement à cause de leur importance physiologique. Une protéine d'hémoglobine est constituée de 4 sous-structures similaires (deux chaînes α et deux chaînes β), chacune d'entre elles comprenant un hème. Un hème appartient à une catégorie de molécules spécifiques appelées porphyrines, qui sont des molécules cycliques et planes : la particularité des hèmes est de contenir en leur centre un atome de fer qui fixe le ligand porté par la protéine. Dans le cas de l'hémoglobine, responsable du transport de l'oxygène dans le sang, ce ligand peut être une molécule de monoxyde de carbone (CO), de monoxyde d'azote (NO), ou de dioxygène (O_2). Au cours de ce travail nous avons manipulé des échantillons dont le ligand est la molécule de CO pour des raisons de stabilité de l'échantillon. La molécule de CO est alors perpendiculaire au plan de l'hème, ce qu'illustre la figure 5.33.

Une molécule de CO unique liée à une protéine d'hémoglobine Hb est alors plongée dans un puits de potentiel vibrationnel de forme inconnue et qui est fonction, si l'on s'en tient au paramètre le plus significatif, de la distance R entre la molécule CO et le plan de l'hème. Celui-ci, au plus bas ordre de son développement de Taylor au voisinage de la distance d'équilibre entre les deux atomes, serait un puits de potentiel harmonique. Ceci ne suffit pas rendre compte des résultats expérimentaux connus et, dès l'ordre suivant, ce puits de potentiel devient un puits anharmonique, dont l'expression comprend en plus un terme cubique en $\hat{R}$, l'observable qui mesure la distance entre le plan de l'hème et la molécule de CO. Sous cette hypothèse, les énergies des différents niveaux k



(a) Représentation de l'hème sur lequel vient se fixer la molécule de CO au niveau de l'atome central de fer en vert. L'ensemble étant situé dans une chaîne α (figure extraite de [36]).

FIGURE 5.33 – A gauche : Représentation de l'hème sur lequel vient se fixer la molécule de CO au niveau de l'atome central de fer en vert. L'ensemble étant situé dans une chaîne α (figure extraite de [36]). A droite : schéma des niveaux d'énergie du CO mesurés expérimentalement jusqu'au niveau $n = 7$. Au-delà, la forme du puits de potentiel est inconnue. (anharmonicité de -15% , grossie d'un facteur 10 environ) [143].

prennent la forme :

$$\omega_k = \left(\frac{1}{2} + k\right)\omega_{10} + \frac{1}{2}\alpha k(k-1)\omega_{10} \quad (5.49)$$

Où α est un paramètre sans dimension appelé anharmonicité du puits de potentiel. En conséquence, toutes les fréquences de résonance sont équidistantes (c'est-à-dire que $\omega_{21} - \omega_{10} = \omega_{32} - \omega_{21} = \dots = \alpha\omega_{10} = 25\text{cm}^{-1}$). Cette hypothèse au sujet de la forme du puits de potentiel a pu être vérifiée jusqu'à la transition ω_{76} au cours de travaux expérimentaux précédents et il a été mesuré que la valeur de l'anharmonicité de l'échelle vibrationnelle de HbCO vaut $\alpha = -1.3\%$ [143]. Ceci a constitué un progrès très significatif dans la mesure du développement de Taylor du puits de potentiel vibrationnel selon la dimension R , justement parce que l'emploi d'une ascension adiabatique rapide a permis de peupler des niveaux très excités. Cette expérience démontre d'ailleurs tout l'intérêt du contrôle cohérent dans l'exploration du puits de potentiel.

En réalité, nous avons jusque là décrit l'état de l'art des connaissances pour une bande d'absorption de HbCO, la bande principale A_1 de fréquence de résonance pour la première transition $\sigma_{10} = 1951\text{ cm}^{-1}$. En réalité, il existe d'autres bandes d'absorption plus faibles, et la bande A_0 (à 1968 cm^{-1} d'absorption 10% de l'absorption de A_1) a été en particulier observée au cours de travaux précédents : ces bandes sont attribuées à deux conformations différentes de la protéine, et plus précisément à deux orientations différentes du résidu His, un acide aminé voisin de l'hème [38, 105]. La forme du puits de potentiel pour cette deuxième bande d'absorption reste inconnue.

Toutefois, ces résultats ne permet pas d'expliquer l'origine de la largeur des raies d'absorption du CO, qui provient de la fluctuation de la forme de ce puits de potentiel : la difficulté est de trouver une expression analytique du hamiltonien en fonction de cette fluctuation. De récents travaux théoriques sont parvenus à une paramétrisation remarquablement simple du hamiltonien comprenant alors, en plus des termes en $\hat{R}$ déjà cités, un terme anharmonique en θ , l'angle entre la vibration CO et le plan de l'hème [36]. A partir de trajectoires de dynamique moléculaire, classiques, l'extraction d'un petit nombre d'échantillons (500) de la répartition, fluctuante, des atomes du milieu a permis de reconstruire des échantillons du hamiltonien quantique $1D$ fluctuant. Ceci a permis de découvrir qu'une paramétrisation à l'aide d'un seul paramètre supplémentaire, la dépendance de l'angle θ en fonction de la répartition fluctuante des atomes du milieu, suffisait à rendre compte, avec une bonne précision, de la fluctuation des fréquences de résonance de la vibration CO, et ce pour 10 fréquences de résonance. En d'autres termes, ce résultat montre que l'ensemble des fluctuations peut être contenue dans un seul paramètre supplémentaire, θ . Cette

élégante méthode théorique a permis de déterminer une anharmonicité correcte de 25 cm^{-1} et une largeur de raie pour la transition σ_{10} de 8.4 cm^{-1} . Ces résultats sont résumés dans la figure 5.34

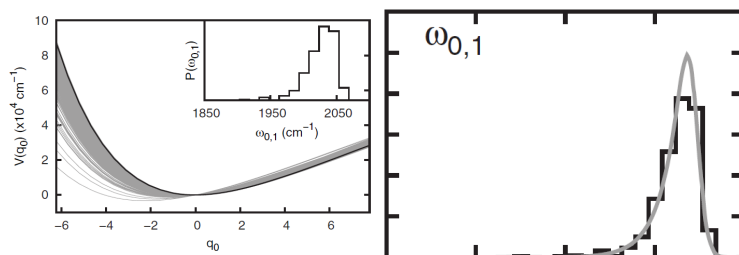


FIGURE 5.34 – Principales étapes de la paramétrisation des fluctuations du hamiltonien en un paramètre supplémentaire θ . A gauche : grâce aux échantillons de la répartition des atomes obtenus par dynamique moléculaire, il est possible de reconstruire autant d'échantillons du hamiltonien 1D, chacun étant une des manifestations des fluctuations du puits de potentiel, en gris. La figure insérée montre la distribution de la première fréquence de résonance ω_{10} , obtenue pour ces puits de potentiel. A droite : comparaison entre la raie d'absorption obtenue à l'aide de la paramétrisation (en gris), et la raie d'absorption obtenue sur la figure de gauche (figures extraites de [36])

Préparation des échantillons

Le protocole de préparation des échantillons a été mis au point en grande partie au cours de travaux précédents [141], la différence principale étant qu'aujourd'hui nous utilisons une hémoglobine de cheval, commerciale, plutôt qu'une hémoglobine humaine. Ces échantillons sont fabriqués à partir d'hémoglobine de cheval commercialisée par la société Sigma sous forme lyophilisée. Dans un premier temps, nous préparons la solution en dissolvant une solution tampon très concentrée de TrisHCl dans de l'eau lourde D_2O , qui absorbe peu l'infrarouge pour notre gamme spectrale. Puis nous ajoutons l'hémoglobine dans la solution tampon, à une concentration en hème entre 15 et 20 millimolaire (environ la concentration en hème dans le sang). Au-delà, le mélange devient visqueux et inutilisable. A ce stade, l'atome de fer de l'hème peut être ionisé sous les formes Fe^{2+} et Fe^{3+} , le dernier cas correspondant à la formation de MetHémoglobine non souhaitée dans notre échantillon. Aussi place-t-on le mélange dans un excès de dithionite, qui est un réducteur puissant. Puis, on place la solution dans une atmosphère de CO , sous hotte, afin d'éliminer les molécules de dioxygène. Ces manipulations ont lieu sous Argon afin d'éviter l'introduction de dioxygène dans l'échantillon.

Puis, on prélève un peu de solution, qu'on place entre deux lames de CaF_2

(peu absorbant) de 1mm d'épaisseur espacées par des « spacer » en téflon d'épaisseur 100 μ m ou 200 μ m (au-delà de cette épaisseur, l'absorption de l'impulsion infrarouge devient critique, tandis qu'en deçà, l'expérience n'exploite qu'une petite partie de la zone de recouvrement des taches focales des lasers). L'ensemble est ensuite rendu hermétique en appliquant un gel étanche entre les « spacer » et les lames de CaF₂. En définitive, ces échantillons, de concentration environ 15 – 20 mM en hème, sont introduits dans une monture motorisée pouvant tourner autour de l'axe optique en continu, ce qui permet d'utiliser la méthode d'élimination du signal de diffusion des pompes.

5.5.3 Le signal expérimental

Cette section sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux de spectroscopie bidimensionnelle. Dans un premier temps, nous discuterons de la qualité de ces résultats, en examinant pas à pas l'efficacité de chaque procédure. Nous vérifierons d'une part que les différents balayages sont correctement recalés et qu'en effectuer la moyenne n'introduit pas de perte de contraste : ceci revient à examiner la précision de la procédure B, c'est-à-dire la qualité des spectres bidimensionnels. D'autre part, nous examinerons la précision de la procédure C, qui est responsable de la détermination de l'origine des délais et du déphasage de l'interféromètre : nous montrerons alors que l'origine des délais n'est pas toujours déterminée avec la précision suffisante, dans le cas de certaines mesures, et nous relierons cette constatation avec l'effet d'un nombre insuffisant de balayages (10 balayages pour nos expérience) lorsque le niveau de bruit de l'expérience est trop grand. Il restera à vérifier dans un futur proche que cette hypothèse est correcte. En définitive, afin d'exploiter nos résultats, il nous suffira de corriger cette erreur résiduelle, qui vaut en moyenne de 120 as, dans la détermination du délai nul. Enfin, nous extrairons de nos spectres bidimensionnels la fonction de corrélation à deux temps $C(t)$ (qui sera une grandeur approchée pour la description de la physique de la protéine HbCO), pour la comparer à la fonction de corrélation à deux temps extraite des calculs de spectres bidimensionnels effectués par Cyril Falvo (ISMO).

Examen des spectres bidimensionnels

Dans un premier temps, nous allons discuter de la validité et de la qualité de nos spectres bidimensionnels. Pour cette première expérience, nous avons réglé un temps d'attente $T = 2$ ps, ce qui est largement inférieur à la durée de vie des populations et permet donc d'avoir un bon niveau de signal. La résolution selon les deux axes vaut 1 cm⁻¹, et la vitesse du moteur vaut 0.15 mm.s⁻¹. Les données sont interpolées sur une grille régulière de pas 1 fs selon

la dimension τ (soit le pas d'échantillonnage à la vitesse moyenne du moteur). Nous avons effectué 10 balayages de l'intervalle $\Delta\tau$ d'amplitude 30 ps, pour une durée totale de l'expérience de 10 minutes. Enfin, rappelons que nous utilisons trois procédures différentes :

- les procédures A et B permettent de recaler précisément les balayages successifs, à une origine des délais ϵ_{01} inconnue près
- les procédures A et C construisent une suite d'interférogrammes qui converge vers l'interférogramme moyenné. Avec la procédure B, nous extrayons de cette interférogramme la suite de valeurs ϵ_N , dont la limite vaut ϵ_{01} , fournissant ainsi l'origine des délais qui manquait jusque là.

Examinons tout d'abord l'efficacité des procédures A, B et C. Pour cela, nous allons procéder par étape, toujours à partir des mêmes données expérimentales.

Résultats obtenus en traitant chaque balayage de manière indépendante Dans un premier temps, observons quelques spectres bidimensionnels obtenus lorsqu'on traite chaque balayage de manière indépendante, c'est-à-dire que chaque balayage n'est traité que par la seule procédure A : sur la figure 5.35 sont représentés les spectres absorptifs issus de 3 balayages consécutifs parmi les 10 effectués. Comme nous nous y attendons, la vulnérabilité au bruit contenu dans un interférogramme de la détermination du délai nul par la procédure A implique que, d'une acquisition à l'autre, les taches de résonance diagonales fluctuent en position, phénomène qui s'accompagne de l'apparition d'une partie négative située au-dessus ou en-dessous du pic d'absorption positif. Comme

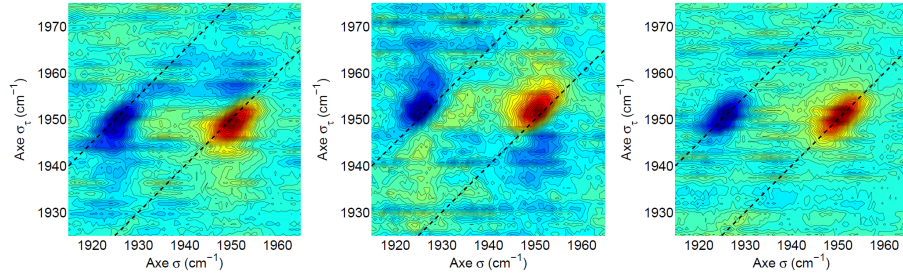


FIGURE 5.35 – Mesures de trois spectres absorptifs réalisés pour $N=1$ (donc seulement avec la procédure A) : le résultat provient de 3 balayages consécutifs, réalisés à quelques dizaines de secondes d'intervalle. Les spectres sont représentés avec 40 lignes de niveaux. La fluctuation de détermination du délai nul entre les deux impulsions introduit une distorsion de la tache diagonale qui se manifeste par un décalage du centre de la partie positive et l'apparition d'une partie négative, qui varient d'une mesure à l'autre.

nous l'avons mentionné auparavant, cette imprécision est révélée au travers du désaccord entre le maximum de la valeur absolue du spectre bidimensionnel et

celui de sa partie réelle. L'examen de la figure 5.36 confirme que la position du pic de la valeur absolue du spectre bidimensionnel, qui ne varie pas en position d'un balayage à l'autre, n'est pas sensible à une erreur dans la calibration des délais, à l'inverse de la position du pic de la partie réelle.

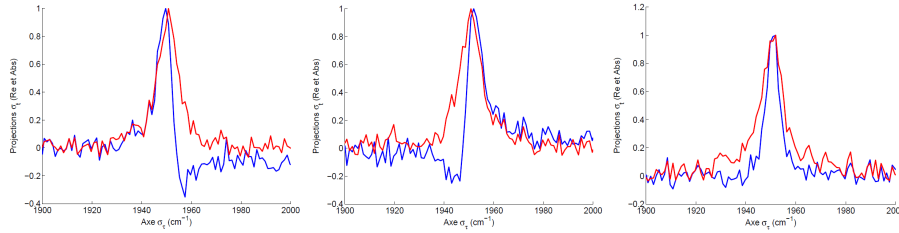


FIGURE 5.36 – Pour les mêmes spectres que la figure 5.35 sont représentées les tranches à $\sigma_t = 1951\text{cm}^{-1}$ des spectres réels (en bleu) et de la valeur absolue des spectres bidimensionnels (en rouge). La position du pic d'absorption fluctue à cause de l'imprécision de la procédure A, tandis que le pic de la valeur absolue du spectre y est insensible et reste à la position $\sigma_\tau = 1951\text{cm}^{-1}$.

Résultats obtenus pour un balayage, traité avec 10 interférogrammes

Représentons maintenant les mêmes spectres, sur la figure 5.37, mais pour lesquels le délai nul et la phase de l'interféromètre ont été déterminés à l'aide de l'interférogramme moyenné obtenu par le traitement itératif des 10 interférogrammes par la procédure C : pour chaque balayage, le délai nul est déterminé en corrigeant le résultat de la procédure A à l'aide de l'interférogramme moyenné fourni par la procédure C, la correction étant effectuée par la procédure B. Dans cette figure, l'examen des projections $\sigma_t = 1951\text{cm}^{-1}$ confirme l'accord entre le pic de la partie réelle et le pic de la valeur absolue du spectre : ceci valide la détermination du délai nul et du déphasage de l'interféromètre à une précision de 100 as.

Alors, seulement, il est possible de conclure que la tache diagonale est centrée sur la diagonale $\sigma_t = \sigma_\tau$ et toujours positive. Cette propriété n'est pas nécessairement vraie. Dans des spectres bidimensionnels absorptifs électroniques a été observée l'apparition d'une partie négative au voisinage des pics sur la première projection, de faible amplitude, en plus d'un décalage hors de la diagonale du centre de la tache : cette observation a été confirmée par des calculs théoriques associés et ce décalage, en particulier, a été imputé à un effet de déplacement de Stoke de la fréquence d'absorption électronique [43, 61] (cet effet particulier, bien sûr, ne nous concerne pas). Par ailleurs, il a également été montré, encore pour des spectres électroniques, qu'un étirement des impulsions pouvaient également mener à l'apparition d'une partie négative dans le spectre bidimensionnel[133]. En conclusion, l'étude pas à pas des spectres bidimensionnels réels a permis

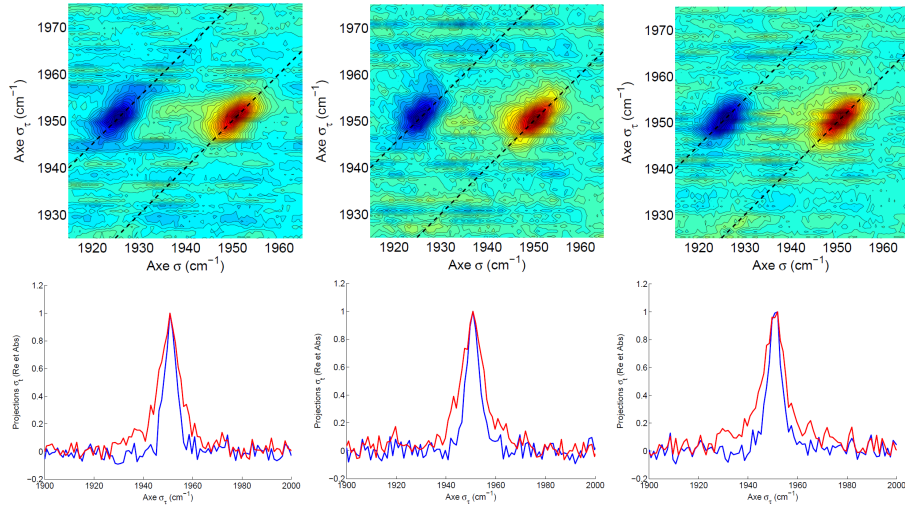


FIGURE 5.37 – Mesures des mêmes spectres absorptifs (un balayage), mais pour lesquels le délai nul a été déterminé à l’aide de la procédure C pour $N=10$, et représentés avec 40 lignes de niveaux. Sur les projections selon $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$ de la partie réelle (bleu) et de la valeur absolue (rouge) de ces spectres complexes, le désaccord entre les pics est largement atténué.

de montrer que l’interférogramme obtenu par la procédure C au bout des 10 balayages est suffisamment proche de l’interférogramme moyenné pour qu’on ne puisse plus distinguer le désaccord entre pic réel et pic de la valeur absolue pour chaque spectres bidimensionnels (ceci est bien sûr vrai pour tous les balayages bien qu’ici seuls 3 résultats soient affichés).

Spectre bidimensionnel final pour $T = 2$ ps et discussion Nous avons précédemment mis en évidence la détermination correcte du délai nul pour cette expérience par la procédure C : nous pouvons alors observer le résultat final de l’expérience telle qu’implémentée dans le spectromètre, au bout de 10 balayages. Ce résultat est représenté sur la figure 5.38. Le spectromètre fait alors en plus appel à la procédure B qui recale temporairement les données de chaque balayage sur le premier d’entre eux, en attendant que la procédure C converge vers le délai nul de l’interféromètre. Sur les spectres différentiels de la figure 5.38, entre les deux pics résonant à 1951cm^{-1} et 1925cm^{-1} , on note un « épaulement » d’environ 20% d’amplitude, qui reste à ce jour inexpliqué. Cet « épaulement » est présent sur nos spectres pompe-sonde mesurés directement par ailleurs.

D’autre part, nous pouvons calculer les largeurs à mi-hauteur des pics d’absorption différentielle fourni par les spectres pompe-sonde. Pour le pic situé en $\sigma_{10} = 1951\text{ cm}^{-1}$, la largeur à mi-hauteur vaut 9 cm^{-1} . Cette largeur est constante selon la valeur de T : à partir des 10 spectres différentiels extraits de

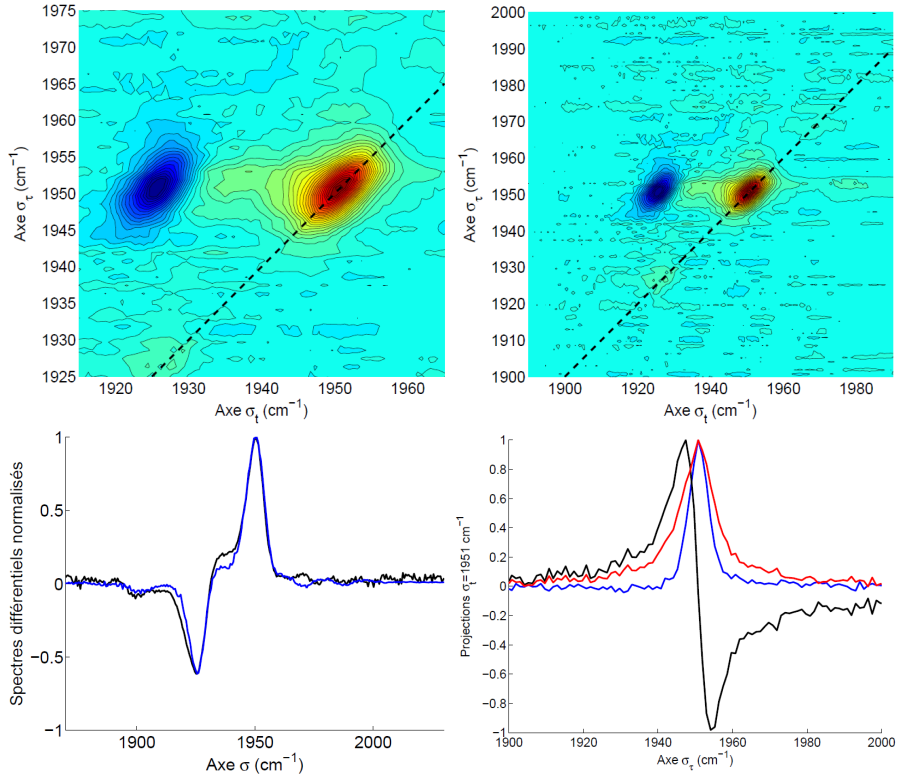


FIGURE 5.38 – En haut à gauche, spectre bidimensionnel absorptif final, obtenu au bout de 10 balayages, pour $T = 2\text{ps}$, et représenté avec 40 lignes de niveaux. En haut à droite, une version moins grossière afin d'illustrer l'amélioration du rapport signal-sur-bruit au bout des 10 balayages. En bas à gauche, comparaison entre un spectre pompe-sonde de référence (noir) et le spectre pompe-sonde extrait du spectre bidimensionnel complexe par intégration de la partie réelle selon ω_τ : l'erreur relative vaut 6%. En bas à droite, comparaison de la position du pic de la partie réelle (en bleu) et de la valeur absolue du spectre bidimensionnel (rouge) pour $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$. En noir est représentée en plus la partie imaginaire de la même tranche $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$, pour illustrer qu'à cause de la mesure de la fonction réponse pompe-sonde sur le seul demi-axe $\tau < 0$, partie réelle et partie imaginaire du spectre complexe sont liées par la relation de Kramers-Krönig.

nos spectres bidimensionnels absorptifs, nous calculons que cette largeur vaut $9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, nous avons effectué le même calcul pour le pic de résonance situé en $\sigma_{21} = 1925 \text{ cm}^{-1}$: nous avons mesuré ainsi une largeur à mi-hauteur de $7.9 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons par ailleurs vérifié que la largeur à mi-hauteur extraite des spectres bidimensionnels et des spectres pompe-sonde directs sont bien égales.

Ces mesures de largeur à mi-hauteur de pics d'absorption différentielle dans les spectres pompe-sonde fournissent la largeur à mi-hauteur d'une raie d'absorption comprenant la contribution de chaque vibration : on mesure donc la largeur de raie résultant de l'effet conjugué des élargissements inhomogènes et homogènes (et qui prend la forme d'un produit de convolution appelé forme de raie de Voigt). Nous pouvons confronter nos mesures avec des résultats expérimentaux précédents :

- en 1994, il a été mesuré que la largeur de la raie d'absorption σ_{10} vaut $8.1 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ [158].
- en 1995, pour une concentration en hème similaire de 16mM, l'équipe de Hochstrasser a mesuré une largeur de raie d'absorption de 8 cm^{-1} avec une résolution de l'ordre de 3 cm^{-1} [111].
- en 2004, et toujours pour une concentration en hème similaire, la largeur de la raie d'absorption σ_{10} a également été mesurée, pour une valeur de $6.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Grâce à l'ascension vibrationnelle optimisée par une impulsion de pompe à dérive de fréquence négative, la largeur de raie de la transition σ_{21} a aussi pu être mesurée et la valeur de $6.9 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ a été déterminée [141].
- les travaux théoriques précédemment mentionnés ont abouti à une largeur de raie d'absorption σ_{10} valant 8.4 cm^{-1} [37].

Notre mesure de largeur de raie est donc cohérente avec des résultats précédents, la (relative) diversité des résultats pouvant provenir de préparations d'échantillons différentes : des travaux récents ont par exemple étudié l'influence de la viscosité du milieu sur la largeur de raie d'absorption la largeur de la raie d'absorption [38], ou encore la nature du solvant [74].

Bilan et progression des procédures En définitive, nous avons analysé le fonctionnement pas à pas, et pour chaque procédure, de notre spectromètre, dans le cas de la mesure pour $T = 2 \text{ ps}$, et pour 10 balayages. La progression de ces procédures au cours des itérations successives peut être caractérisée en examinant les différents résultats relatifs aux interférogrammes, comme représenté sur la figure 5.39. Sur cette figure sont représentés les interférogrammes traités individuellement par la procédure A et les interférogrammes traités par les procédures A, B et C. L'examen de ces figures met en évidence que l'incertitude

de la procédure A, liée au niveau de bruit des interférogrammes, est annulée en deux parties, la procédure B annulant la fluctuation tir à tir de la procédure A mais pas l'erreur commise par cette dernière au cours du premier balayage, et la procédure C annulant justement l'erreur commise par la procédure A au cours du premier balayage. Comme nous l'avons vu, la procédure C a convergé

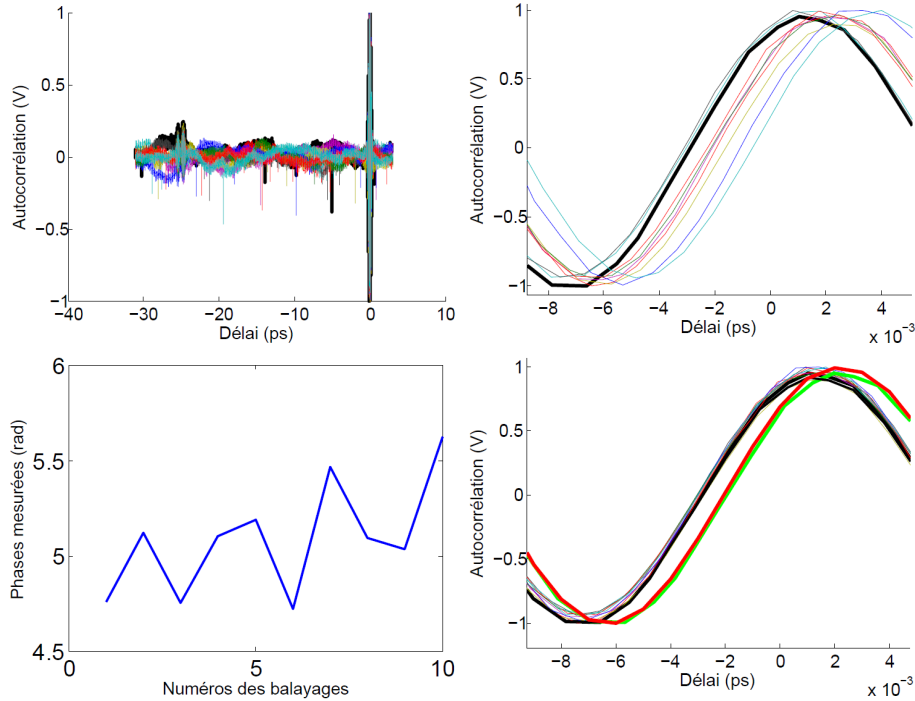


FIGURE 5.39 – Examen des interférogrammes pour les 10 balayages effectués pour la mesure du spectre bidimensionnel pour $T = 2$ ps. En haut à gauche : résultats de la procédure A pour chaque balayage. En haut à droite, les mêmes résultats grossis avec, en noir gras, l'interférogramme du premier balayage qui servira de référence temporaire pour la procédure B. Puis, en bas à gauche : liste des phases constantes pour chaque balayage traité par la procédure A. L'incertitude vaut ± 0.3 rad, soit une précision de $\pm \frac{\pi}{10}$ de la procédure A pour cette expérience, soit encore une incertitude de la procédure A pour déterminer le délai nul de ± 850 as. En bas à droite : les interférogrammes de chaque balayage sont traitées par la procédure B et recalés sur le premier d'entre eux, en noir gras, qui est l'interférogramme de référence temporaire (les courbes sont grossies au voisinage de 0). En rouge gras, interférogramme moyenné obtenu par la procédure C et, en vert gras, l'interférogramme de référence après recalage sur l'interférogramme moyenné.

de manière satisfaisante au bout de 10 balayages pour cette expérience particulière, avec le niveau de bruit associé. Comme la procédure C revient en fait à moyenner des interférogrammes (à l'interpolation sur la grille régulière près), on peut estimer que l'incertitude de détermination du délai nul au bout de 10

balayages vaut $\frac{850}{\sqrt{10}} = 270$ as, ce qui est de l'ordre de grandeur souhaité.

En réalité, la préoccupation est donc de trouver un moyen fiable d'évaluer, pour chaque expérience, le nombre de balayages nécessaires pour atteindre la précision de 100 as. Ceci n'a pas été effectué au cours de ce travail et pourrait être une piste de fiabilisation de notre spectromètre. Par ailleurs, la validité de notre spectre bidimensionnel pour $T = 2$ ps permet de conclure que le déphasage de l'interféromètre vaut 5.05 rad, c'est-à-dire la valeur renvoyée par la procédure C.

Examen d'un cas moins favorable Nous allons examiner le résultat d'une deuxième mesure de spectre bidimensionnel, réalisée le même jour, et avec exactement les mêmes réglages. Nous vérifierons d'une part que la procédure B reste d'une précision de l'ordre de 100 as, et d'autre part que l'incertitude de la procédure A a fortement augmenté pour cette mesure, ce que nous relierons à un niveau de bruit bien plus élevé dans les interférogrammes. Ceci aura pour effet que la suite des interférogrammes moyennés convergera moins vite vers sa limite, c'est-à-dire que la détermination du délai nul nécessitera un plus grand nombre de balayages. Notons que nous étudions ici le cas de notre pire mesure (et de loin) réalisée pour $T=0.1$ ps et $N=10$ balayages.

Comme nous l'avons fait au cours du paragraphe précédent, nous allons examiner pas à pas les résultats de chacune des procédures, pour quelques spectres représentatifs parmi les 10 disponibles. En premier lieu, observons donc quelques résultats obtenus pour $N=1$ balayage, dont le délai nul a été obtenu à partir de leur seul interférogramme traité par la procédure A. Ces résultats sont représentés sur la figure 5.40. Il apparaît à leur observation que la fluctuation des taches de résonance, c'est-à-dire de la procédure A, est bien plus importante que pour la mesure $T = 2$ ps.

Puis, examinons les spectres réels issus de ces différents balayages, où l'origine des délais a été obtenue par la procédure C : comme pour le cas $T = 2$ ps, chaque balayage est recalé par la procédure B sur l'interférogramme issue de la procédure C. Les résultats, pour les mêmes balayages que dans la figure 5.40, sont représentés sur la figure 5.41. Comme on peut l'observer sur les projections $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$, la procédure B recalcule efficacement les balayages, puisque le désaccord entre la position du pic réel et en valeur absolue est constant. De plus, il apparaît que la procédure C n'a pas déterminé le délai nul à une précision suffisante pour annuler ce désaccord.

Enfin, observons le résultat final de nos procédures pour les 10 balayages (cf figure 5.42) pour lequel, comme nous l'avons déjà montré, il subsiste une imprécision quant à la détermination du délai nul, révélée par le désaccord entre les pics de résonance des projections $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$ de la partie réelle du

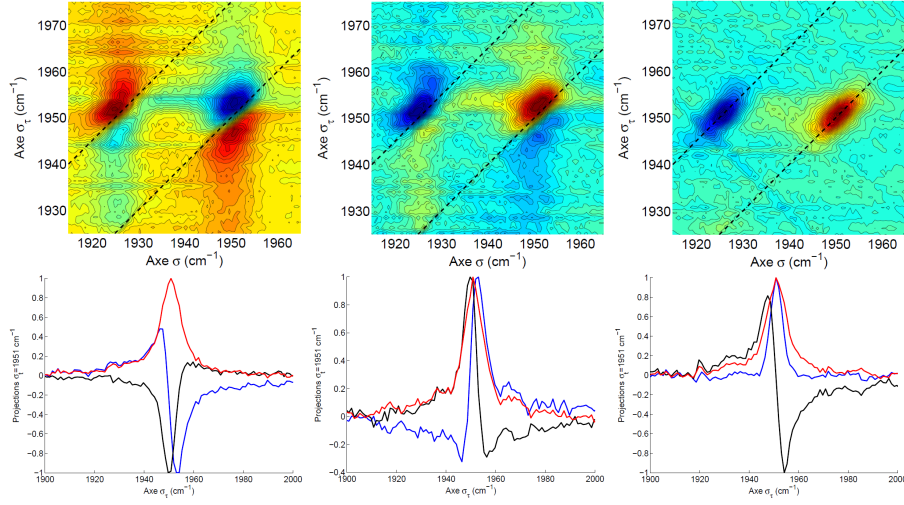


FIGURE 5.40 – Pour trois spectres consécutifs à $T=0$ ps, observation du spectre bidimensionnel réel et des projections à $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$ associées (en rouge, la valeur absolue, en bleu la partie réelle). Les fluctuations sont ici bien plus importantes et seront numériquement évaluées plus tard. Le troisième spectre correspond au cas, chanceux, où la procédure A a fourni la bonne valeur du délai nul.

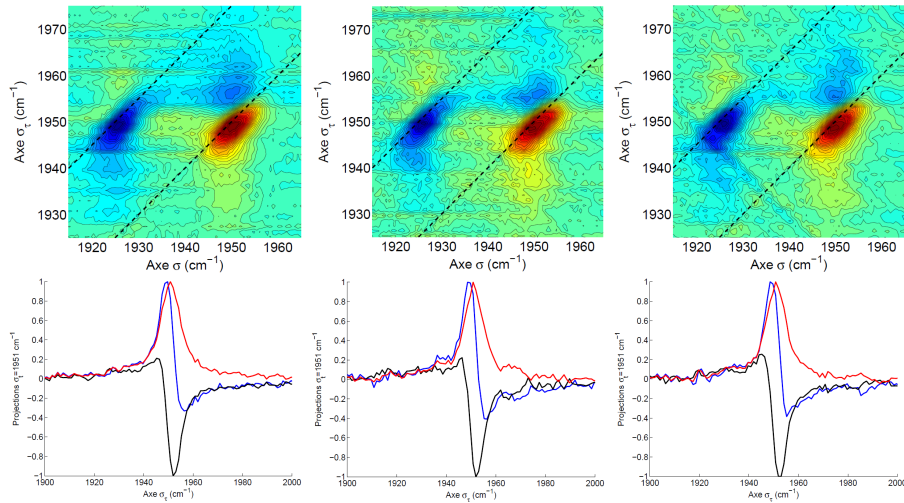


FIGURE 5.41 – Mesures des mêmes spectres absorbants $T = 0$ ps (un balayage), mais pour lesquels le délai nul a été déterminé à l'aide de la procédure C pour $N=10$, et représentés avec 40 lignes de niveaux. Sur les projections selon $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$ de la partie réelle (bleu) et de la valeur absolue (rouge) de ces spectres complexes, le désaccord entre les pics de la partie réelle et de la valeur absolue devient constant (cf texte).

spectre bidimensionnel et de sa valeur absolue. Le niveau de bruit est néanmoins sensiblement amélioré, ce qui témoigne de la précision de la procédure B. La

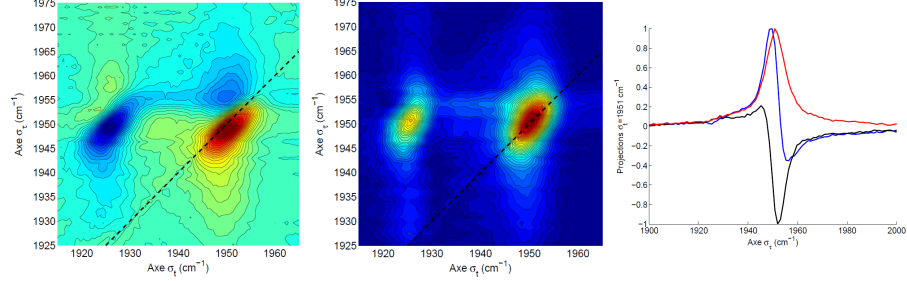


FIGURE 5.42 – Examen du résultat du spectromètre au bout de $N=10$ balayages. A gauche, le spectre absorptif. Au milieu, la valeur absolue du spectre. A droite : projections $\omega_t = 1951\text{cm}^{-1}$ de la partie réelle (bleu), imaginaire (noir), et de la valeur absolue (en rouge).

conclusion de cet examen est que la procédure C a échoué à déterminer le délai nul à une précision suffisante de l'ordre de 100as à l'issue de 10 mesures. Or, de l'étude des interférogrammes, dont les résultats sont représentés sur la figure 5.43, nous pouvons déduire que l'incertitude de la procédure A dans la détermination du délai nul vaut ± 3.3 fs pour cette expérience, ce qui est bien supérieur à l'incertitude de la procédure A pour la mesure $T = 2$ ps : notre hypothèse est donc que cette incertitude, due au bruit contenu dans les interférogrammes, est responsable d'une convergence moins rapide de la suite des interférogrammes de la procédure C vers l'interférogramme moyenné, et qu'un nombre de 10 balayages était insuffisant pour s'approcher de la limite de la suite avec une précision suffisante. Cette hypothèse reste à confirmer. L'ensemble des résultats relatifs aux interférogrammes pour l'expérience $T = 0.1$ ps est représenté sur la figure 5.43. L'examen de ces résultats permet de conjecturer qu'il aurait été nécessaire d'effectuer de l'ordre de 4 fois plus de balayages pour l'expérience $T = 0$ ps que pour $T = 2$ ps (soit le rapport des niveaux des incertitudes $\frac{3300}{850}$). Toutefois, grâce à la mesure pour $T = 2$ ps, nous savons que la phase de l'interféromètre vaut $d\phi_0 = 5.05$ rad. Comme on mesure ici un résultat qui vaut $d\phi_0 = 4.12$ rad à l'issue de la procédure C pour 10 balayages, on peut déduire que l'erreur commise lors de cette expérience vaut $\frac{5.05-4.12}{\omega_0} = 2.5$ fs. Il suffit donc de corriger le spectre bidimensionnel dans le domaine complexe par la modulation de phase associée à cette erreur de calibration pour obtenir le résultat représenté sur la figure 5.44. L'observation de ce spectre semble révéler plusieurs systèmes de taches :

- une premier système constitué des taches de coordonnées $[1900; 1951]$, $[1925; 1951]$, $[1951; 1951]$: ces taches sont associées aux trois premières

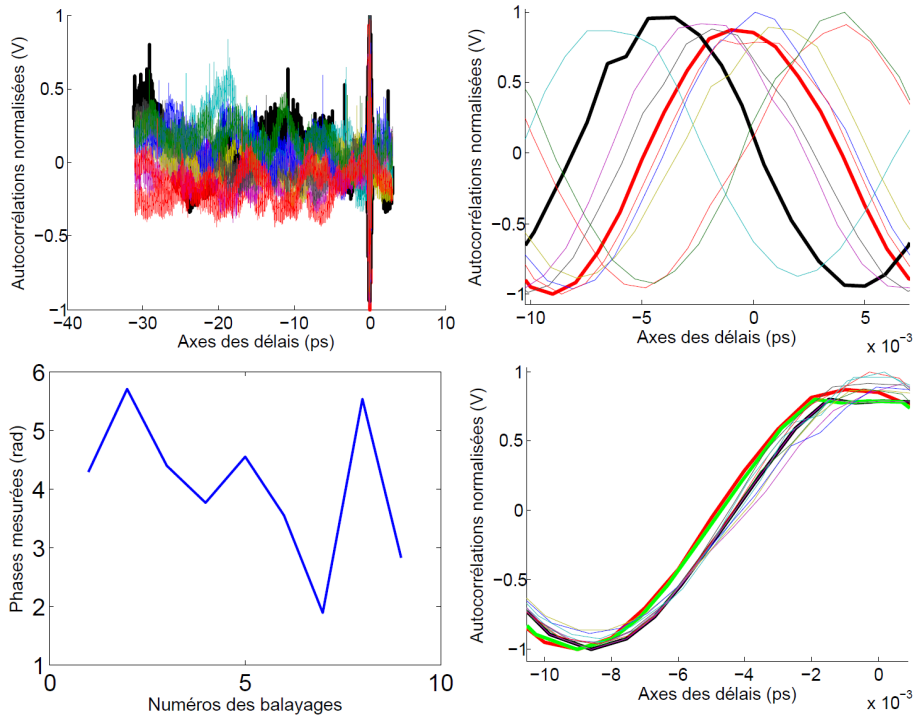


FIGURE 5.43 – Examen des interférogammes pour les 10 balayages effectués pour la mesure du spectre bidimensionnel pour $T = 0.1$ ps. De gauche à droite et de haut en bas : résultats de la procédure A pour chaque balayage. Résultats grossis de la procédure A pour le traitement individuel de chaque balayage avec, en noir gras, l'interférogramme qui servira de référence temporaire pour la procédure C. Puis, en bas à gauche : liste des phases constantes pour chaque balayage traité par la procédure A. L'incertitude vaut 1.2 rad (soit une précision de $\frac{\pi}{2.5}$ de la procédure A), c'est-à-dire que l'incertitude de la procédure A pour déterminer le délai nul vaut 3300 as pour le niveau de bruit de cette mesure. En bas à gauche : interférogammes traitées par les procédures A, B et C. En noir gras, interférogramme de référence temporaire (premier balayage), en rouge gras, interférogramme moyenné, en vert gras, interférogramme de référence après recalage sur l'interférogramme moyenné avec une précision de 90as.

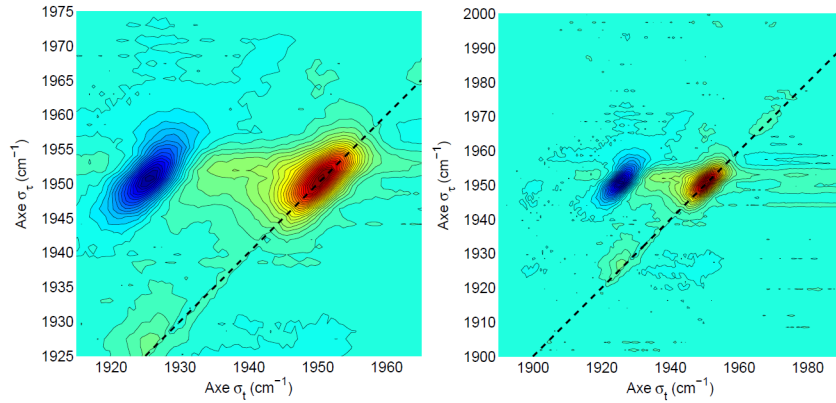


FIGURE 5.44 – Spectre bidimensionnel pour $T = 0$ ps, après correction de l’erreur résiduelle de la procédure C au bout de 10 balayages en utilisant la valeur du déphasage de l’interféromètre fournie par la procédure C de la mesure $T = 2$ ps. A droite, version moins grossière du spectre absorptif. Les taches de coordonnées $[1951; 1951]$ et $[1925; 1951]$ correspondent aux absorptions σ_{10} et σ_{21} de la bande principale d’absorption de HbCO A_1

transitions de la bande A_1 et sont celles qui nous intéressent

- un second système constitué des taches de coordonnées $[1940; 1968]$, et de coordonnées $[1968; 1968]$: ces taches sont très probablement associées aux premières transitions de la bande A_0
- une tache en $[1925; 1925]$: cette tache vient probablement d’un processus non-linéaire d’ordre 5.

En conclusion, nous avons étudié pas à pas le cas d’une mesure où le niveau de bruit des interférogrammes est très supérieur au cas précédent. La procédure B a fonctionné efficacement, comme le prouve le recalage des balayages sur la figure 5.41. A l’inverse, l’origine des délais n’a pas été déterminée avec la précision voulue par la procédure C au bout des 10 balayages. Nous imputons cette imprécision à un nombre insuffisant de balayages au regard du niveau de bruit dans les interférogrammes de cette expérience : cependant, cette hypothèse reste à valider, en particulier en effectuant un nombre de balayages plus grands. Il est très probable également que des développements sont à réaliser qui améliorent la précision de la procédure A même lorsqu’il y a un grand niveau de bruit. Néanmoins, ce défaut de calibration peut aisément être compensé en utilisant le résultat de la mesure du déphasage de l’interféromètre issu d’une expérience précédente de meilleure qualité, et en utilisant ce principe nous allons présenter l’ensemble des résultats de mesure de spectres bidimensionnels pour différentes valeurs de T , tous réalisés le même jour, avec les mêmes réglages expérimentaux, et pour 10 balayages.

Résultats pour T variable Représentons tous nos résultats, tous mesurés dans les mêmes conditions expérimentales, avant et après correction avec le spectre de référence d'une erreur résiduelle dans la détermination du délai nul lorsque nous nous contentons de 10 balayages. En moyenne, la correction effectuée vaut 120 as. L'ensemble des spectres bidimensionnels réels, avant et après la correction, et les extraits représentant accord entre pic de la partie réelle et pic de la valeur absolue, est représenté sur les figures 5.45 et 5.46. On peut remarquer qu'avec le temps d'attente T croît le niveau de bruit dans les spectres, ce qui provient de la relaxation des populations avec un temps caractéristique d'environ 18 ps. En outre, une zone d'absorption positive, qui demeure inexpiquée, apparaît dans la région $[1951; 1940]$: cette absorption est probablement à relier à l'épaule que nous observons sur les spectres pompe-sonde. Enfin, l'observation de ces spectres révèle en outre que la forme des taches de résonance évolue en fonction du temps d'attente T (cf figure 5.45 et 5.46). En particulier, l'évolution de l'ellipticité de la tache de résonance principale dans le spectre absorbant, de coordonnées centrales $[1951\text{cm}^{-1}, 1951\text{cm}^{-1}]$ contient l'information qui nous intéresse, et que nous allons exploiter par la suite.

Mesure de la fonction de corrélation à deux temps

Nous allons comparer les spectres bidimensionnels mesurés aux spectres bidimensionnels calculés par Cyril Falvo en comparant les fonctions de corrélation à deux temps extraites de ces deux listes de spectres. Tout d'abord, nous allons discuter d'une interprétation simple de la forme des taches de résonance des spectres absorbants. Puis, nous extrairons de la géométrie de ces taches la fonction de corrélation $C(T)$, ce qui nous permettra de comparer les différents résultats quantitativement.

Observation des taches de résonances centrales des spectres absorbants

Les taches de résonance du spectre absorbant situées sur la diagonale $\sigma_r = \sigma_t = 1951\text{ cm}^{-1}$ sont représentées, grossies, sur la figure 5.47, pour des valeurs de délai pompe-sonde T allant de 0.1 ps à 20 ps. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'observation de ces taches révèle que celles-ci sont elliptiques aux petites valeurs de T , et qu'elles deviennent de plus en plus rondes lorsque T augmente. A $T = 20$ ps, on observe que la tache de résonance reste encore légèrement elliptique.

Interprétation de l'ellipticité des taches La décroissance de l'ellipticité des taches est une manifestation directe de la diffusion spectrale du système et peut être comprise de manière intuitive. En effet, soit une vibration dont le centre de la raie d'absorption homogène, c'est-à-dire la fréquence de résonance

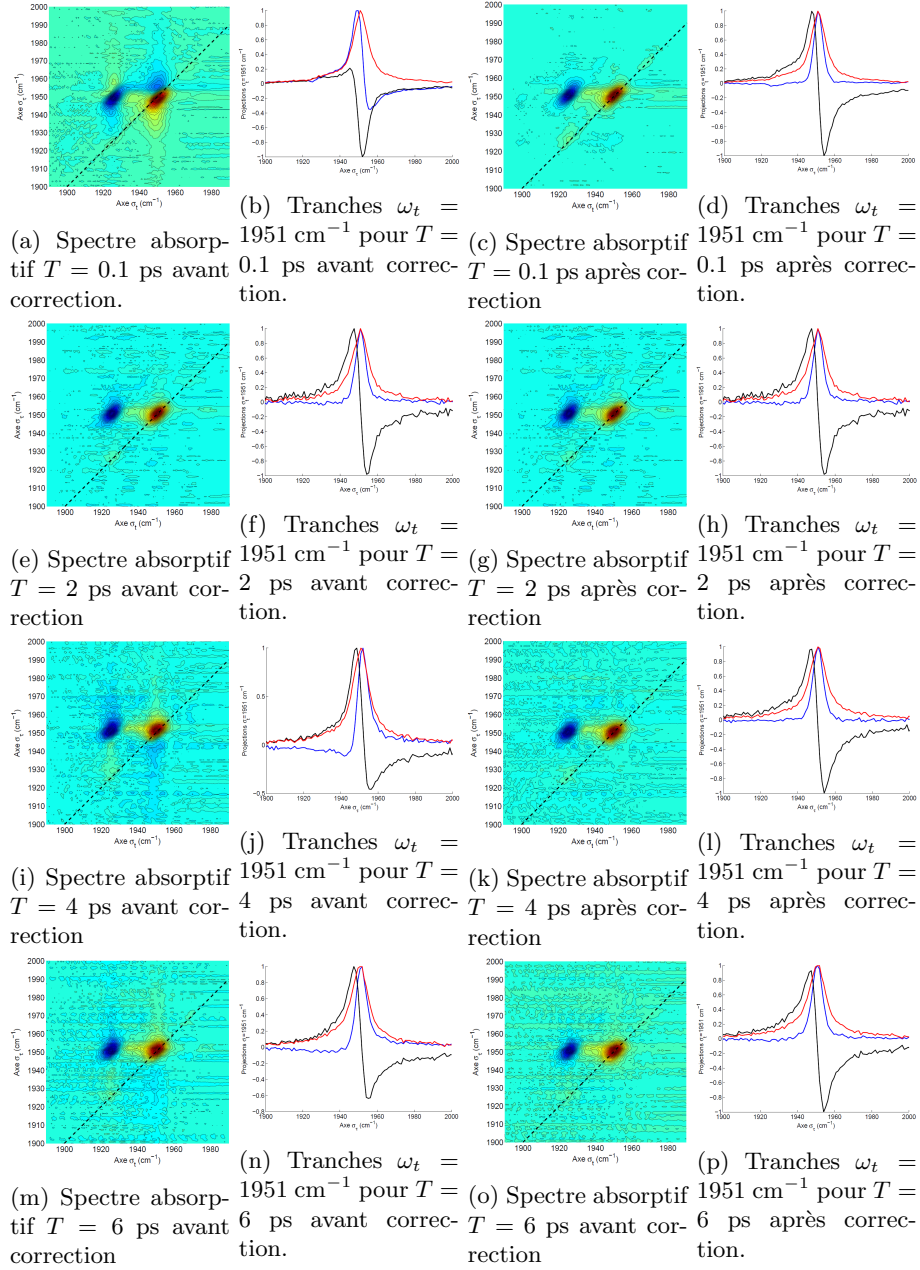


FIGURE 5.45 – Liste des spectres absorptifs. Chaque ligne présente le résultat pour les temps d'attente $T=[0.1; 2; 4; 6]$ ps, et, de gauche à droite : spectre bidimensionnel absorptif mesuré par nos procédure au bout de 10 balayages. Coupes $\omega_t = 1951 \text{ cm}^{-1}$ associées : en rouge, la valeur absolue, en noir la partie imaginaire, en bleu l'absorption.

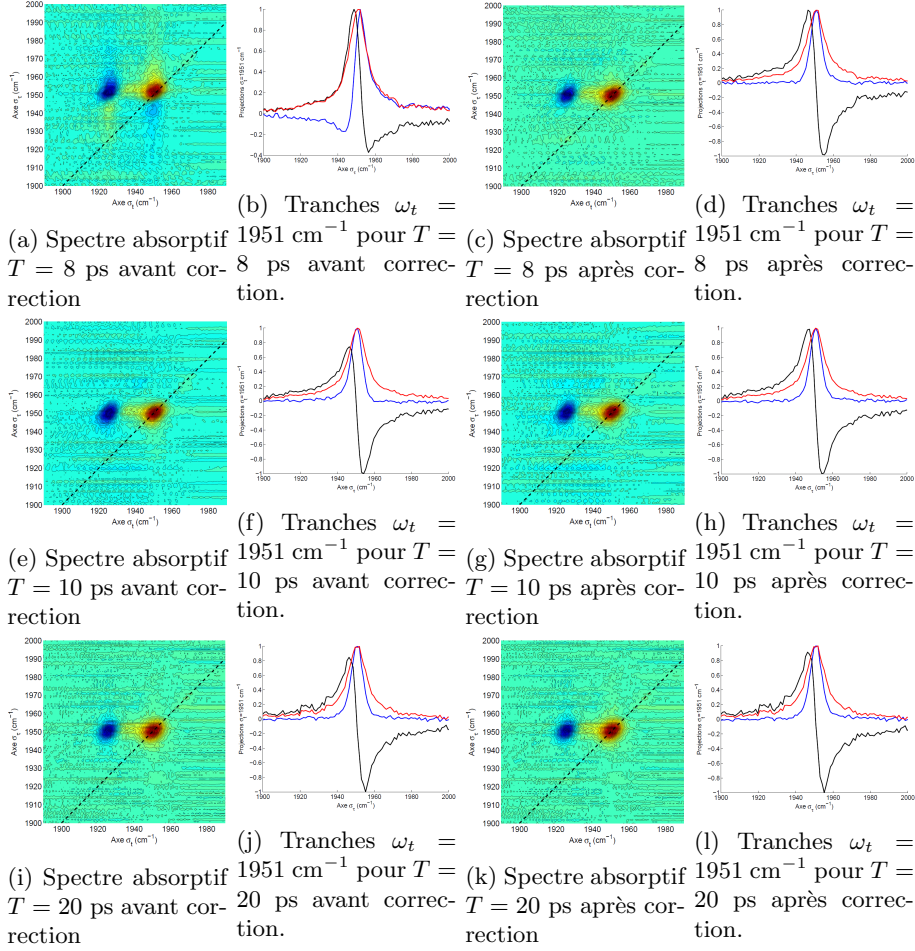


FIGURE 5.46 – Suite de la liste des spectres absorptifs. Chaque ligne présente le résultat pour les temps d'attente $T=[8; 10; 20]$ ps, et, de gauche à droite : spectre bidimensionnel absorptif mesuré par nos procédure au bout de 10 balayages. Coupes $\omega_t = 1951 \text{ cm}^{-1}$ associées : en rouge, la valeur absolue, en noir la partie imaginaire, en bleu l'absorption.

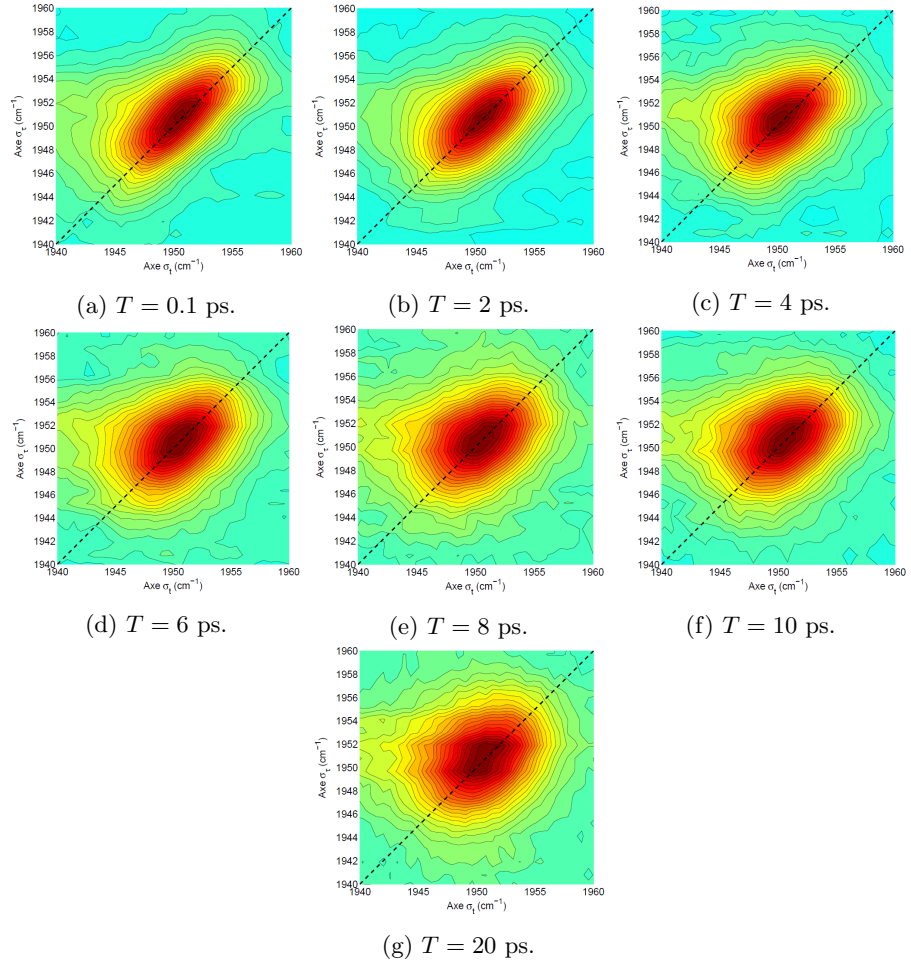


FIGURE 5.47 – Evolution de la tache centrale de coordonnée $[1951;1951]$ du spectre absorbant en fonction du temps d'attente T .

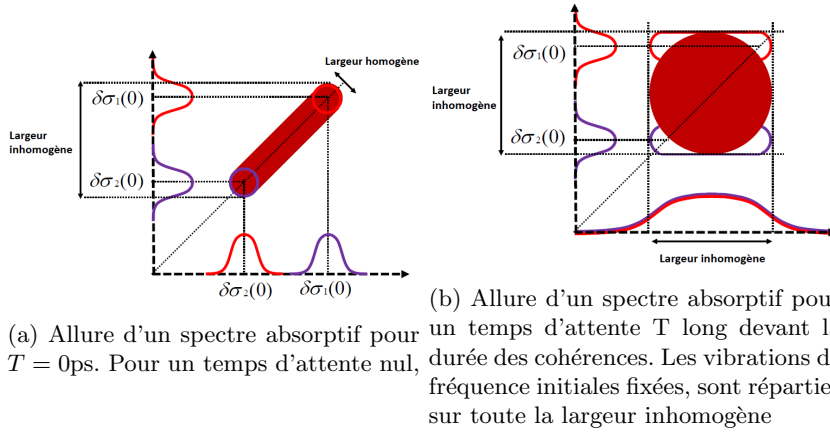


FIGURE 5.48 – Evolution de la tache centrale de coordonnées [1951; 1951] du spectre bidimensionnel absorptif. A gauche, cas $T = 0$ ps : chaque vibration fournit une contribution circulaire située sur la diagonale à la tache de résonance totale. A droite : pour T grand, les vibrations perdent la mémoire de leur fréquence de résonance initiale et parcourent l'ensemble de la distribution inhomogène, la tache résultante étant circulaire (cf texte).

moyenne, vaut $\sigma(0) \neq 1951 \text{ cm}^{-1}$, où $\sigma(0)$ est une manifestation du processus stochastique à $T = 0$. Au bout du temps d'attente T :

- si $T = 0$, alors cette vibration a encore une fréquence de résonance moyenne de la même valeur car la corrélation est maximale : la tache de résonance associée à cette fréquence est située à la coordonnée $[\sigma(0), \sigma(0)]$. La largeur de cette tache est la largeur homogène, associée aux variations rapides de fréquences dues au couplage avec le bain, selon les deux axes σ_t et σ_r et le spectre bidimensionnel est en définitive constitué d'une assemblée de taches de résonance rondes, de rayon la largeur homogène, réparties sur la diagonale avec une probabilité décrite par la distribution inhomogène. La largeur à mi-hauteur de la tache finale selon la droite perpendiculaire à la diagonale vaut la largeur homogène, ceci n'étant vrai que pour $T = 0$ ps.
- lorsque T devient grand, toutes les vibrations parcourent la distribution inhomogène (c'est-à-dire que toutes les vibrations ont le temps de parcourir la distribution entière de fluctuation de la surface de potentiel). La tache devient alors circulaire.

Ces considérations sur la géométrie des taches du spectre absorptifs sont schématiquement illustrées sur la figure 5.48.

Sur la figure 5.49 est représentée l'évolution des largeurs à mi-hauteur de la tache de résonance principale centrée en $[1951; 1951] \text{ cm}^{-1}$. A $T = 0$ ps, la largeur selon la perpendiculaire à la diagonale vaut, comme nous l'avons mentionné, la largeur homogène du CO dans la protéine HbCO : nous mesurons

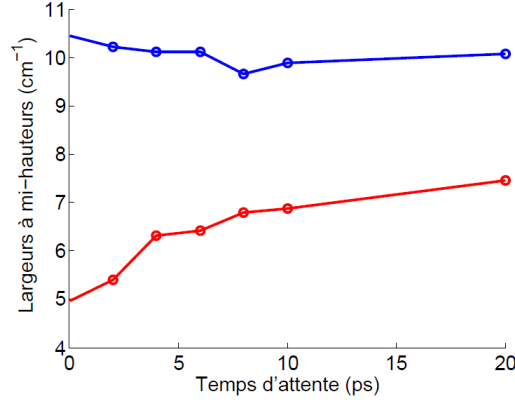


FIGURE 5.49 – Evolution des largeurs à mi-hauteur de la tache de résonance principale en 1951 cm^{-1} , selon la perpendiculaire à la diagonale (rouge) et selon la diagonale (en bleu).

une largeur à mi-hauteur de 5.0 cm^{-1} pour l'élargissement homogène, c'est-à-dire un temps $T_2 = 2.1 \text{ ps}$: cette durée est très importante puisqu'elle fixe l'échelle de temps durant lequel on peut effectuer une ascension vibrationnelle contrôlée, c'est-à-dire durant laquelle on peut contrôler de manière cohérente chaque vibration de la distribution inhomogène. En outre, et comme ni la largeur homogène, ni la largeur inhomogène n'évoluent avec le temps T , nous nous attendons à ce que la largeur selon la diagonale de la tache de résonance reste constante : nous mesurons en effet que celle-ci vaut $10.1 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les valeurs de T . En faisant l'hypothèse que les raies d'absorption homogène et inhomogène sont gaussiennes, il est possible d'estimer la largeur inhomogène, puisqu'alors la largeur de raie totale prend une expression analytique sous la forme :

$$\delta\sigma_{\text{inh}}^2 = \delta\sigma^2 - \delta\sigma_{\text{h}}^2 \quad (5.50)$$

Où $\delta\sigma = 9 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta\sigma_{\text{h}}^2 = 5.0 \text{ cm}^{-1}$. Nous déterminons alors une durée de déphasage de 1.4 ps , correspondant à une largeur de raie inhomogène de 7.5 cm^{-1} . Ceci constitue toutefois un résultat approché, puisque les raies ne sont vraisemblablement pas gaussiennes.

Mesure de la fonction de corrélation à deux temps Pour un processus gaussien, entièrement déterminé par la fonction de corrélation $C(T)$, il a été établi que la mesure de l'ellipticité d'une tache de résonance correspondant à un temps d'attente T donne directement accès à la fonction de corrélation à deux temps, prise en T , soit la valeur $C(T)$ [85, 118]. Ainsi, nous avons la relation :

$$C(T) = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \quad (5.51)$$

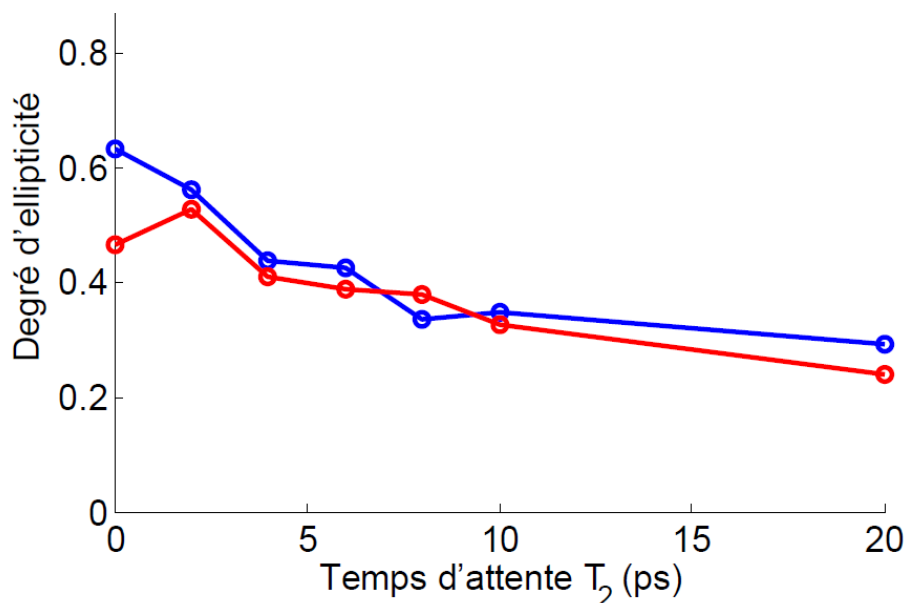


FIGURE 5.50 – En bleu, fonction de corrélation $C(T)$ extraite des spectres expérimentaux par la mesure de l'ellipticité de la tache de résonance principale. En rouge, fonction de corrélation extraite des spectres bidimensionnels calculés (Cyril Falvo, ISMO).

Où a et b sont respectivement les variances selon les grands axes et petits axes de la tache de résonance, qui a une forme rigoureusement elliptique sous l'hypothèse d'un processus gaussien.

Fonctions de corrélation Nous avons calculé l'ellipticité des taches de résonance pour les spectres différentiels absorbants issus du modèle théorique et les spectres expérimentaux. Le résultat est représenté dans la figure 5.50. La correspondance entre les deux fonctions de corrélation à l'ordre deux extraites des calculs et de l'expérience est plutôt bonne. L'observation de ces courbes révèle une propriété qui apparaît dans les deux cas : la corrélation n'est pas nulle, pour un délai $T = 20$ ps, ce qui est un ordre de grandeur plus long que la durée de vie des cohérences. En effet, s'il est facile de comprendre que la mémoire de la fréquence de résonance d'une vibration peut être conservée durant une durée aussi longue pour un système aussi bien « isolé » que la vibration du CO dans HbCO, ce qui est reflété par la durée de vie des cohérences de 1.2 ps (pour notre largeur de raie de 9 cm^{-1}), la compréhension du mécanisme de stockage, en termes de matrice densité, de cette fréquence initiale est plus difficile à comprendre, puisque ce mécanisme est au moins un ordre de grandeur plus long que la durée de vie des cohérences. En réalité, ce phénomène a déjà été observé en spectroscopie bidimensionnelle électronique [67] : la mémoire de la

fréquence de résonance initiale de chaque vibration est stockée dans une phase transférée aux populations (cette phase valant l'intégrale dans le temps de la variation de fréquence aléatoire), dont la durée de vie est bien plus longue. Lorsqu'arrive la troisième impulsion excitatrice, la phase du dipôle rayonnant est corrélée avec cette phase stockée si la fonction de corrélation est non-nulle, auquel cas les processus rephasants donneront lieu à un écho de photon.

Etude de la pente de la partie imaginaire L'examen de la partie imaginaire du spectre bidimensionnel révèle une inclinaison des lignes de niveaux lorsque T est petit, et qui décroît lorsque les corrélations disparaissent [67]. Examinons la partie imaginaire des mêmes tâches de résonance que dans le paragraphe précédent. Les résultats sont représentées sur la figure 5.51. Nous

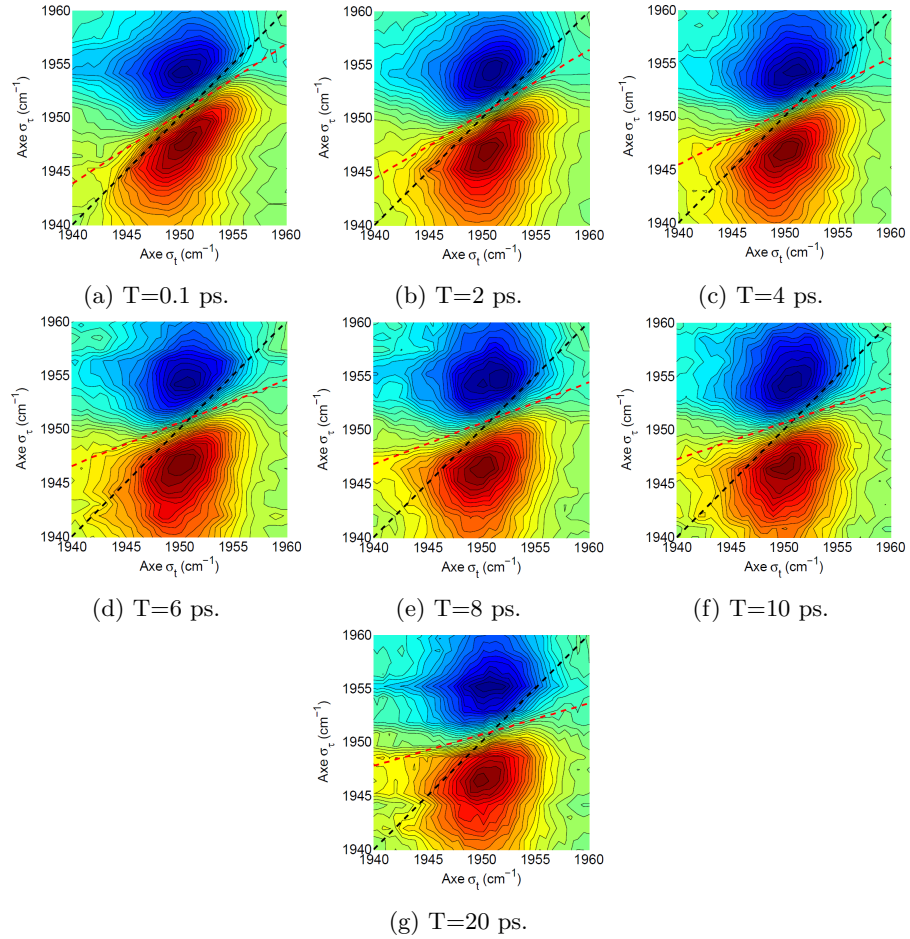


FIGURE 5.51 – Partie imaginaire de la tache diagonale pour différentes valeurs du temps d'attente T . Pour un temps d'attente plus petit que la durée de corrélation de la diffusion spectrale, les lignes de niveaux de la partie imaginaire, en moyenne orientées suivant la droite pointillée rouge, sont inclinées.

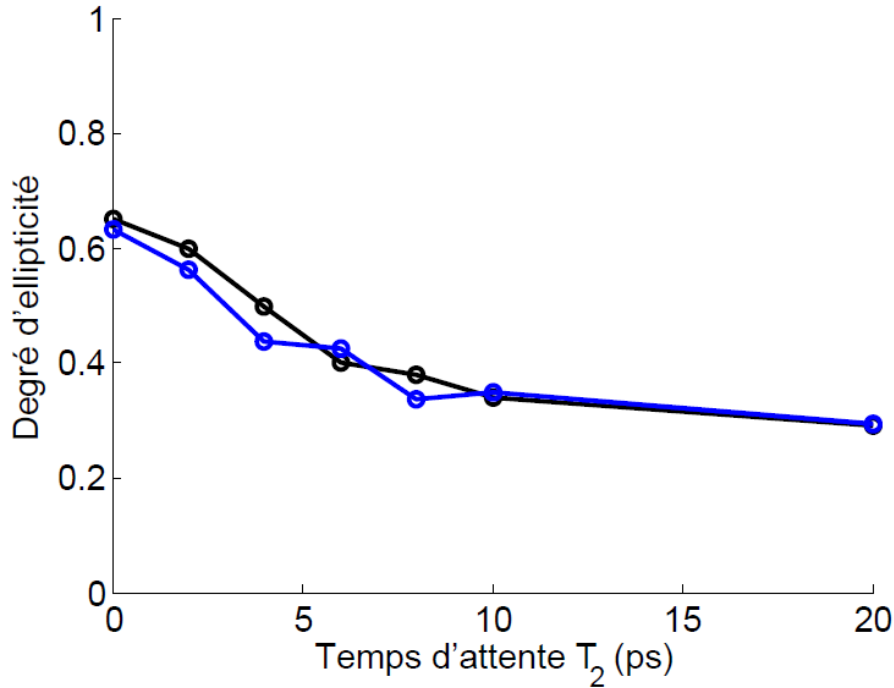


FIGURE 5.52 – Comparaison de l’ellipticité (en bleu) et de la pente moyenne de la partie imaginaire au voisinage de la tache centrale (en noir).

avons donc représenté l’évolution de cette pente en fonction du temps d’attente et comparé le résultat au calcul de l’ellipticité, le résultat est représenté sur la figure 5.52. Comme cela apparaît, la pente moyenne de la partie imaginaire et le degré d’ellipticité des taches porte la même information que la partie réelle du spectre bidimensionnel pour notre géométrie pompe-sonde [43, 103]. Et ceci confirme que la fonction de corrélation à deux temps n’est pas nulle à $T = 20$ ps.

En conclusion, nous avons présenté au cours de ce chapitre la construction d’un spectromètre bidimensionnel en géométrie pompe-sonde d’une résolution spectrale selon les deux axes inédites de 1 cm^{-1} . Celui-ci effectue en continu des balayages du délai τ à l’aide d’un moteur à courant continu, et la mesure de ce délai τ , dont la précision est cruciale pour la validité de la Transformée de Fourier, est découplé en deux étapes, qui sont :

- la mesure de la variation de ce délai τ à une précision de 60 as par traitement de Fourier des franges d’interférences temporelles d’un laser HeNe co-propageant avec les deux impulsions de pompe infrarouges
- la mesure du délai nul $\tau = 0$ grâce à l’interférogramme des impulsions de pompe enregistré sur un détecteur MCT

Si la mesure de la variation du délai est un problème bien résolu aujourd'hui, le problème de la détermination précise du délai nul est un problème récurrent en spectroscopie bidimensionnelle, qui n'a pas été résolu entièrement : jusque là, la précision de la détermination par une mesure directe de ce délai nul recensée dans la littérature est de l'ordre de ± 1 fs, et il faut ensuite faire appel à une optimisation non-linéaire (à l'aide d'un spectre pompe-sonde de référence et/ou d'une information *a priori* sur la forme du spectre absorptif) pour aboutir à une précision de 100 as. Au cours de ce travail, nous avons proposé un raffinement basé sur trois procédures qui permet de résoudre ce problème :

- la procédure A, déjà utilisée dans d'autres expériences, détermine le délai nul à une précision qui est fonction du niveau de bruit des interférogrammes, de l'ordre de la femtoseconde
- une procédure B recalcule d'un balayage à l'autre les spectres bidimensionnels et annule, à la précision de 100 as, les fluctuations d'un tir à l'autre de la procédure A : il devient donc possible d'additionner les différentes mesures sans brouiller le signal selon la dimension τ
- une procédure C, itérative, qui additionne au fur et à mesure des balayages les interférogrammes traités par la procédure A. La suite des interférogrammes converge vers l'interférogramme moyenné, dont le centre de l'enveloppe est situé au délai nul, ce qui nous permet de trouver le délai nul et le déphasage de l'interféromètre. La vitesse de convergence de la procédure C est liée à l'incertitude de la procédure A et donc au niveau de bruit des interférogrammes. Au bout d'un nombre de balayage suffisant néanmoins, la précision de détermination du délai nul et du déphasage de l'interféromètre est celle de la procédure B, c'est-à-dire 100 as et 0.04 rad.

Au cours de ce travail, nous avons mesuré le spectre bidimensionnel absorptif de HbCO pour différentes valeurs du temps d'attente T . L'examen systématique de nos procédures a mis en évidence que la procédure B recalait à une précision de 100as les balayages consécutifs à une origine près. Par ailleurs, si la détermination du délai nul à l'aide de la procédure C a fonctionné avec la précision souhaitée pour certaines expériences, nous avons mis en évidence une imprécision résiduelle dans certaines autres (au bout de 10 mesures, ce qui est peu). Nous avons corrélé cette observation avec le niveau de bruit contenu dans les interférogrammes pour ces expériences, et supposons que la vitesse de convergence de la procédure C à la précision souhaitée dépend du niveau de bruit contenu dans les interférogrammes, ce qu'il suffira de vérifier très facilement en moyennant plus de données. Toutefois, en corrigeant les spectres de cette erreur résiduelle en utilisant une mesure de référence (en moyenne de 120 as), nous avons pu aboutir à des mesures de spectres bidimensionnels d'excellente qualité à la précision de calibration de 100 as dont nous avons extrait la fonction de

corrélation à deux temps, révélée dans l'ellipticité de la tache diagonale. Nous avons comparé ce résultat à la fonction de corrélation à deux temps extraites de calculs de spectres bidimensionnels issues de modèles théoriques récents et avons abouti à un accord prometteur.

Conclusion

L'observation et la compréhension des réactions biochimiques ultra-brèves est un enjeu important de la biologie actuelle. Au travers de l'approche du contrôle cohérent, l'expérimentateur explore la surface de potentiel en cherchant à contrôler l'état quantique du système. A l'inverse, la spectroscopie bidimensionnelle cohérente tente de mesurer cette surface de potentiel grâce à la mesure d'une réponse de l'échantillon à une excitation non-linéaire bien spécifique. En particulier, l'emploi de longueurs d'onde dans le moyen infrarouge, résonantes pour les transitions vibrationnelles, permet d'étudier directement la surface de potentiel dans l'état électronique fondamental. Ce travail expérimental a permis de progresser dans la mise au point d'outils techniques performants pour l'étude de la dynamique des protéines.

La mesure de champ complexe infrarouge La première difficulté, lorsqu'on opère dans l'infrarouge, concerne la spectrométrie. A l'heure actuelle, les détecteurs sont plus performants dans le domaine visible, en termes d'électronique, de coût, et probablement de niveau de bruit. Aussi, dans un premier temps, ce travail a consisté à poursuivre la mise au point du spectromètre CPU par la mise en place de procédures de calibrations précises et simples, en particulier grâce aux raies d'absorption de la vapeur d'eau naturellement présentes dans le laboratoire. D'ailleurs, il est possible d'utiliser ces procédures pour déterminer le centre de l'enveloppe temporelle d'une impulsion fortement étirée. Nous avons ainsi mis en évidence une résolution spectrale de 1 cm^{-1} pour notre configuration employant un réseau de $1200\text{ traits.mm}^{-1}$, et il est probable qu'à l'avenir cette résolution pourra être améliorée.

Nous avons ensuite adapté une méthode de mesure de champ complexe par interférométrie spectrale avec une impulsion de référence à notre spectromètre. Cette technique originale, nommée CPUFTSI, présente les avantages de la FTSI classique, en termes de sensibilité, de simplicité et de rapidité de mesure, et les avantages du spectromètre CPU, dont sa résolution spectrale de 1 cm^{-1} pour notre expérience.

La caractérisation d'AOPDFs dans le moyen-infrarouge Par ailleurs, une caractérisation rigoureuse de nouvelles architectures d'AOPDFs dans le moyen-infrarouge a pu être effectuée. En utilisant la technique de CPUFTSI, et en mettant au point des méthodes de calibration précise des AOPDFs dans notre expérience, de considérables progrès effectués par la société FASTLITE dans la mise au point des dazzlers infrarouges ont été mis en évidence.

Ces progrès ont été d'une part composés d'avancées techniques importantes, telles que la mise au point des méthodes de collage entre le prisme de TeO_2 et le cristal de calomel, ou la mise en place d'un cristal évacuateur de chaleur autorisant le fonctionnement du dazzler avec une énergie acoustique supérieure : ces deux contributions ont permis d'améliorer significativement le rendement énergétique du dazzler. Signalons que des traitements anti-reflet du calomel sont actuellement en cours de mise au point pour limiter les pertes d'insertion et gagner encore en rendement énergétique. D'autres progrès, en outre, ont concerné la conception des dazzlers en calomel, où, par exemple, le choix de fréquences acoustiques plus élevées a permis une amélioration significative de la résolution spectrale.

Grâce à l'utilisation de la méthode CPUFTSI, ce travail de caractérisation a permis de mettre en évidence :

- une ouverture temporelle de 4 ps du dazzler, soit une résolution spectrale de 8.3 cm^{-1}
- une efficacité de diffraction de l'ordre de 15% pour une large bande spectrale de 140 cm^{-1}
- une précision de programmation meilleure que 5%

Remarquons aussi que nous avons utilisé une méthode originale pour la détermination de la résolution spectrale, qui tire parti de la relation de Fourier liant fonction de transfert complexe et réponse percussionnelle pour un système linéaire. Notre procédé consiste en effet à mesurer l'ouverture temporelle, en programmant une impulsion de profil arbitraire mais impérativement plus longue que l'ouverture temporelle du dazzler, et de mesurer la fonction de transfert complexe du dazzler. Il suffira ensuite d'ajuster à cette fonction de transfert mesurée, une fonction de transfert programmée de même forme (même apodisation), uniquement paramétrée par l'ouverture temporelle. La valeur réalisant le minimum vaut l'ouverture temporelle du dispositif.

Cependant, la résolution spectrale mesurée reste légèrement inférieure à la valeur attendue (5ps), ce qui provient probablement d'une spécificité du calomel, dont la très grande biréfringence ne permet pas tout à fait le recouvrement adéquat des ondes directes et diffractées dans la géométrie que nous avons utilisée. D'autre part, il reste encore à mesurer les effets-spatiaux temporels dans le dazzler.

D’ores et déjà, les progrès effectués par FASTLITE et mesurés durant ce travail désignent le dazzler infrarouge comme un outil particulièrement adapté à la mise en place d’expériences de contrôle cohérent, voire de contrôle optimal, dans des systèmes dont les temps de déphasage sont inférieurs à 4 ps. En particulier, il a été réalisé au cours de ce travail quelques travaux préparatoires en configurant un algorithme génétique pour que le dazzler produise une forme de spectre donnée comme objectif. Une étape prochaine pourra être de configurer une base de phases spectrales, par exemple une base de fonctions sinusoïdales [127], avec pour objectif une forme de spectre différentiel associée à la distribution de population souhaitée.

En outre, il faudra poursuivre la mise au point des premiers prototypes de dazzler offrant une ouverture temporelle de 20 ps environ, qui ont commencé à être caractérisés au cours de ce travail de thèse, mais qui pâtissent encore d’un manque d’efficacité de diffraction trop pénalisant. La résolution prochaine de ce problème conduirait à la commercialisation d’un dazzler à grande résolution spectrale. Et ceci constituerait potentiellement une avancée technologique de grande importance dans les expériences de spectroscopie bidimensionnelle puisque la génération de séquences d’impulsions de délais et de CEP programmables sans pièce mécanique offrirait une simplification considérable des expériences de spectroscopie bidimensionnelle.

La spectroscopie bidimensionnelle de HbCO Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté en la finalisation de la construction d’un spectromètre bidimensionnel robuste et performant. Celui-ci permet l’acquisition de spectres de très grande qualité à une résolution inédite de 1 cm^{-1} selon les deux dimensions en fréquence, sans imposer de post-traitement numérique de calibration des spectres mesurés, et à la vitesse d’un spectre 2D en 30 s environ. En outre, une procédure simple et efficace a été découverte afin d’éliminer une des sources principales de bruit, provenant de la diffusion des impulsions de pompe par l’échantillon.

A propos de la calibration des spectres bidimensionnels, en délai et en phase, nous avons proposé une méthode originale, en deux étapes, et basée sur un traitement itératif des interférogrammes associés à chaque acquisition, et de précision potentielle de 100 as en délai et de 0.04 rad en phase. Nous avons étudié la précision de cette méthode à l’aide d’un critère *a priori* sur la forme des spectres. Cette méthode a démontré son efficacité et sa fiabilité pour ce qui est de rephaser deux acquisitions avec la précision mentionnée, ce qui est à l’origine de la très bonne qualité de nos spectres bidimensionnels. Pour ce qui concerne la détermination de l’origine des délais à cette même précision, les expériences réalisées à la fin de ce travail ont pu démontrer des résultats prometteurs de

précision tout à fait inédite pour une procédure sans post-traitement numérique. Cependant, quelques mesures souffraient encore d'une imprécision supérieure à nos attentes, qui provient très probablement d'un nombre insuffisant de mesures (10) pour le niveau de bruit contenu dans nos interférogrammes, et que nous avons corrigé en utilisant une mesure de référence. Il reste donc à fiabiliser la deuxième partie de cette méthode, en déterminant un lien entre précision souhaitée (100 as, 0.04 rad) et nombre minimum de mesures nécessaires pour y parvenir en fonction du niveau de bruit de l'expérience.

Nous avons alors étudié plusieurs spectres bidimensionnels de HbCO, pris en fonction d'un temps d'attente T entre 100 fs et 20 ps. Du spectre obtenu pour $T = 100$ fs, nous avons extrait une mesure de la largeur de raie homogène, qui vaut 5 cm^{-1} : ce résultat est une première manifestation de la puissance de la spectroscopie bidimensionnelle, puisque distinguer raie homogène et raie inhomogène dans un profil de Voigt est impossible. Nous avons mesuré par ailleurs une valeur de raie d'absorption totale de 9 cm^{-1} . Par ailleurs, nous avons extraits de ces spectres une mesure de la fonction de corrélation à deux temps. Cette quantité permet entre autres d'étudier simplement la diffusion spectrale, et donc les fluctuations lentes de la surface de potentiel. Il apparaît dans nos résultats que la fonction de corrélation à deux temps du CO a un support temporel plus grand que 20 ps. La comparaison de la fonction de corrélation expérimentale aux premiers résultats issus d'une modélisation théorique de HbCO, effectuée par nos collègues de l'ISMO et du LCAR, a permis de mettre en évidence un accord prometteur entre théorie et expérience, qui sera approfondi dans un futur proche.

En conclusion, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de progresser dans la mise au point de deux outils utiles à l'étude de la surface de potentiel : les façonneurs programmables et la spectroscopie bidimensionnelle. Plusieurs prolongements immédiats sont possibles :

- la poursuite de la comparaison entre théorie et expérience à partir des spectres bidimensionnels permettra d'aider à l'élaboration d'une modélisation théorique de HbCO plus aboutie
- la mesure de spectres bidimensionnels d'échantillons HbCO excités au préalable par des impulsions façonnées permettra de mesurer les fluctuations de la surface de potentiel lorsque le système est dans différents états excités, ce qui constitue un riche sujet d'étude dans la compréhension de la fonction de la protéine
- des expériences de contrôle cohérent optimal pourront être menées à bien avec un dazzler infrarouge, dont les résultats constitueront également des tests intéressants des différents modèles théoriques

Bibliographie

- [1] Richard J Abbott and David W Oxtoby. Non-markovian effects on vibrational energy relaxation in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 72 :3972, 1980.
- [2] Jessica M Anna, Matthew J Nee, Carlos R Baiz, Robert McCanne, and Kevin J Kubarych. Measuring absorptive two-dimensional infrared spectra using chirped-pulse upconversion detection. *JOSA B*, 27(3) :382–393, 2010.
- [3] John B Asbury, Tobias Steinell, and MD Fayer. Vibrational echo correlation spectroscopy probes of hydrogen bond dynamics in water and methanol. *Journal of luminescence*, 107(1) :271–286, 2004.
- [4] John B Asbury, Tobias Steinell, Kyungwon Kwak, SA Corcelli, CP Lawrence, JL Skinner, and MD Fayer. Dynamics of water probed with vibrational echo correlation spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 121 :12431, 2004.
- [5] WP Aue, E Bartholdi, and Richard R Ernst. Two-dimensional spectroscopy. application to nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, 64 :2229, 1976.
- [6] Ellen HG Backus, Sean Garrett-Roe, and Peter Hamm. Phasing problem of heterodyne-detected two-dimensional infrared spectroscopy. *Optics letters*, 33(22) :2665–2667, 2008.
- [7] Carlos R Baiz and Kevin J Kubarych. Ultrabroadband detection of a mid-ir continuum by chirped-pulse upconversion. *Optics Letters*, 36(2) :187–189, 2011.
- [8] C Bárta and C Barta Jr. Physical properties of single crystals of the calomel group (Hg_2X_2 : X= cl, br) 1. In *Materials Science Forum*, volume 61, pages 93–150. Trans Tech Publ, 1991.

- [9] Jean-Louis Basdevant and Jean Dalibard. *Mécanique quantique*. Editions Ecole Polytechnique, 2002.
- [10] Peter Baum, Stefan Lochbrunner, and Eberhard Riedle. Zero-additional-phase spider : full characterization of visible and sub-20-fs ultraviolet pulses. *Optics letters*, 29(2) :210–212, 2004.
- [11] Peter Baum and Eberhard Riedle. Design and calibration of zero-additional-phase spider. *JOSA B*, 22(9) :1875–1883, 2005.
- [12] Nadia Belabas. *Spectroscopie femtoseconde cohérente bidimensionnelle dans l'infrarouge*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2002.
- [13] Nadia Belabas and Manuel Joffre. Visible-infrared two-dimensional fourier-transform spectroscopy. *Optics letters*, 27(22) :2043–2045, 2002.
- [14] J.R. Birge, R. Ell, and F.X. Kärtner. Two-dimensional spectral shearing interferometry for few-cycle pulse characterization. *Optics letters*, 31(13) :2063–2065, 2006.
- [15] Robbert Bloem, Sean Garrett-Roe, Halina Strzalka, Peter Hamm, and Paul Donaldson. Enhancing signal detection and completely eliminating scattering using quasi-phase-cycling in 2d ir experiments. *Optics express*, 18(26) :27067–27078, 2010.
- [16] A Bonvalet, M Joffre, JL Martin, and A Migus. Generation of ultra-broadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 mhz repetition rate. *Applied Physics Letters*, 67(20) :2907–2909, 1995.
- [17] Jens Bredenbeck, Jan Helbing, Raymond Behrendt, Christian Renner, Luis Moroder, Josef Wachtveitl, and Peter Hamm. Transient 2d-ir spectroscopy : snapshots of the nonequilibrium ensemble during the picosecond conformational transition of a small peptide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(33) :8654–8660, 2003.
- [18] Jens Bredenbeck, Jan Helbing, Karin Nienhaus, G Ulrich Nienhaus, and Peter Hamm. Protein ligand migration mapped by nonequilibrium 2d-ir exchange spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(36) :14243–14248, 2007.
- [19] Richard G Brewer and RL Shoemaker. Optical free induction decay. *Physical Review A*, 6(6) :2001, 1972.

- [20] D Brida, C Manzoni, G Cirri, M Marangoni, S De Silvestri, and G Cerullo. Generation of broadband mid-infrared pulses from an optical parametric amplifier. *Optics Express*, 15(23) :15035–15040, 2007.
- [21] P.N. Butcher and D. Cotter. *The elements of nonlinear optics*, volume 9. Cambridge Univ Pr, 1991.
- [22] G. Cerullo and S. De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of scientific instruments*, 74(1) :1–18, 2003.
- [23] IC Chang. Acoustooptic devices and applications. *IEEE transactions on sonics and ultrasonics*, 23(1) :p2, 1976.
- [24] A Chédin, N Husson, NA Scott, I Cohen-Hallaleh, and A Berroir. Geisa database. laboratoire de météorologie dynamique du cnrs. *Notes Internes*, (108) :113.
- [25] Minhaeng Cho, Jae-Young Yu, Taiha Joo, Yutaka Nagasawa, Sean A Pasino, and Graham R Fleming. The integrated photon echo and solvation dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(29) :11944–11953, 1996.
- [26] Matthew F DeCamp and Andrei Tokmakoff. Upconversion multichannel infrared spectrometer. *Optics letters*, 30(14) :1818–1820, 2005.
- [27] Lauren P DeFlores, Rebecca A Nicodemus, and Andrei Tokmakoff. Two-dimensional fourier transform spectroscopy in the pump-probe geometry. *Optics letters*, 32(20) :2966–2968, 2007.
- [28] N. Demirdöven, M. Khalil, and A. Tokmakoff. Correlated vibrational dynamics revealed by two-dimensional infrared spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :237401, Nov 2002.
- [29] C Dorrer, N Belabas, JP Likforman, and M Joffre. Experimental implementation of fourier-transform spectral interferometry and its application to the study of spectrometers. *Applied Physics B*, 70(1) :S99–S107, 2000.
- [30] C. Dorrer, N. Belabas, J.P. Likforman, and M. Joffre. Spectral resolution and sampling issues in fourier-transform spectral interferometry. *JOSA B*, 17(10) :1795–1802, 2000.
- [31] Christophe Dorrer. Influence of the calibration of the detector on spectral interferometry. *JOSA B*, 16(7) :1160–1168, 1999.
- [32] Christophe Dorrer and Inuk Kang. Complete temporal characterization of short optical pulses by simplified chronocyclic tomography. *Optics letters*, 28(16) :1481–1483, 2003.

- [33] Christophe Dorrer and Ian A Walmsley. Accuracy criterion for ultrashort pulse characterization techniques : application to spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction. *JOSA B*, 19(5) :1019–1029, 2002.
- [34] MA Dugan, JX Tull, and WS Warren. High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses. *JOSA B*, 14(9) :2348–2358, 1997.
- [35] Richard R Ernst, Geoffrey Bodenhausen, Alexander Wokaun, et al. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, volume 14. Clarendon Press Oxford, 1987.
- [36] C. Falvo and C. Meier. A fluctuating quantum model of the co vibration in carboxyhemoglobin. *The Journal of chemical physics*, 134(21) :214106–214106, 2011.
- [37] Cyril Falvo and Christoph Meier. A fluctuating quantum model of the co vibration in carboxyhemoglobin. *The Journal of chemical physics*, 134 :214106, 2011.
- [38] Ilya J Finkelstein, Aaron M Massari, and MD Fayer. Viscosity-dependent protein dynamics. *Biophysical journal*, 92(10) :3652–3662, 2007.
- [39] RL Fork, OE Martinez, and JP Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics letters*, 9(5) :150–152, 1984.
- [40] J. Fraser and K. Hall. Interferometric nonlinear mixing in multiple-pass femtosecond optical parametric amplification. *Optics Express*, 5(2) :21–27, 1999.
- [41] JM Fraser, IW Cheung, F. Legare, DM Villeneuve, JP Likforman, M. Joffre, and PB Corkum. High-energy sub-picosecond pulse generation from 3 to 20 μm . *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 74 :153–156, 2002.
- [42] Cl Froehly, B Colombeau, and M Vampouille. Shaping and analysis of picosecond light pulses. *Progress in optics*, 20 :63–153, 1983.
- [43] Sarah M Gallagher Faeder and David M Jonas. Two-dimensional electronic correlation and relaxation spectra : Theory and model calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(49) :10489–10505, 1999.
- [44] Bertrand Girard and JM Mestdagh. Le contrôle cohérent. *Systèmes femtosecondes*, 1 :209, 2001.

- [45] O Golonzka, M Khalil, N Demirdöven, and A Tokmakoff. Coupling and orientation between anharmonic vibrations characterized with two-dimensional infrared vibrational echo spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :10814, 2001.
- [46] O Golonzka, M Khalil, N Demirdöven, and A Tokmakoff. Vibrational anharmonicities revealed by coherent two-dimensional infrared spectroscopy. *Physical review letters*, 86(10) :2154–2157, 2001.
- [47] E Goulielmakis, Matthias Uiberacker, Reinhard Kienberger, Andrius Baltuska, Vladislav Yakovlev, A Scrinzi, Th Westerwalbesloh, U Kleineberg, Ulrich Heinzmann, Markus Drescher, et al. Direct measurement of light waves. *Science*, 305(5688) :1267–1269, 2004.
- [48] Stéphanie Grabielle. *Manipulation et caractérisation du champ électrique optique : applications aux impulsions femtosecondes*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2011. <http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/68/02/93/PDF/these.pdf>.
- [49] PR Griffith and JA De Haseth. Fourier transform infrared spectroscopy. *Chem. Anal. Ser. Monogr. Anal. Chem. Appl*, 83, 1986.
- [50] D Grischkowsky, Soren Keiding, Martin Van Exter, and Ch Fattinger. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7(10) :2006–2015, 1990.
- [51] Erik M Grumstrup, Sang-Hee Shim, Matthew A Montgomery, Niels H Damrauer, and Martin T Zanni. Facile collection of two-dimensional electronic spectra using femtosecond pulse-shaping technology. *Opt. Express*, 15(25) :16681–16689, 2007.
- [52] P Hamm. Coherent effects in femtosecond infrared spectroscopy. *Chemical physics*, 200(3) :415–429, 1995.
- [53] Peter Hamm. Three-dimensional-ir spectroscopy : Beyond the two-point frequency fluctuation correlation function. *The Journal of chemical physics*, 124 :124506, 2006.
- [54] Peter Hamm, Manho Lim, William F DeGrado, and Robin M Hochstrasser. The two-dimensional ir nonlinear spectroscopy of a cyclic pentapeptide in relation to its three-dimensional structure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(5) :2036–2041, 1999.
- [55] Peter Hamm, Manho Lim, and Robin M Hochstrasser. Structure of the amide i band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared

- spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(31) :6123–6138, 1998.
- [56] EJ Heilweil. Ultrashort-pulse multichannel infrared spectroscopy using broadband frequency conversion in lithium niobate. *Optics letters*, 14(11) :551–553, 1989.
 - [57] Jan Helbing and Peter Hamm. Compact implementation of fourier transform two-dimensional ir spectroscopy without phase ambiguity. *JOSA B*, 28(1) :171–178, 2011.
 - [58] Jeffrey R Hill, A Tokmakoff, Kristen A Peterson, B Sauter, D Zimdars, Dana D Dlott, and MD Fayer. Vibrational dynamics of carbon monoxide at the active site of myoglobin : Picosecond infrared free-electron laser pump-probe experiments. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(43) :11213–11219, 1994.
 - [59] CW Hillegas, JX Tull, D Goswami, D Strickland, and WS Warren. Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses. *Optics Letters*, 19(10) :737–739, 1994.
 - [60] John D Hybl, Allison W Albrecht, Sarah M Gallagher Faeder, and David M Jonas. Two-dimensional electronic spectroscopy. *Chemical physics letters*, 297(3) :307–313, 1998.
 - [61] John D Hybl, Allison Albrecht Ferro, and David M Jonas. Two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :6606, 2001.
 - [62] C. Iaconis and I.A. Walmsley. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *Optics Letters*, 23(10) :792–794, 1998.
 - [63] JMBH Jeener, BH Meier, P Bachmann, and RR Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional nmr spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 71 :4546, 1979.
 - [64] M. Joffre. Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde. 2010. <http://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Manuel.Joffre/onl/cours.pdf>.
 - [65] M Joffre, A Bonvalet, J-L Martin, and A Migus. Generation and applications of mid-infrared femtosecond pulses obtained by optical rectification of 15-fs near-infrared pulses. In *Ultrafast Phenomena X*, pages 42–43. Springer, 1996.

- [66] M Joffre, D Hulin, A Migus, A Antonetti, N Peyghambarian, M Lindberg, SW Koch, et al. Coherent effects in pump-probe spectroscopy of excitons. *Optics letters*, 13(4) :276–278, 1988.
- [67] David M Jonas. Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annual review of physical chemistry*, 54(1) :425–463, 2003.
- [68] RA Kaindl, DC Smith, M Joschko, MP Hasselbeck, M Woerner, and T Elsaesser. Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-mhz repetition rate. *Optics letters*, 23(11) :861–863, 1998.
- [69] Robert A Kaindl, Matthias Wurm, Klaus Reimann, Peter Hamm, Andrew M Weiner, and Michael Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm . *JOSA B*, 17(12) :2086–2094, 2000.
- [70] Tobias Kampfrath, Jan Notzold, and Martin Wolf. Sampling of broadband terahertz pulses with thick electro-optic crystals. *Applied physics letters*, 90(23) :231113–231113, 2007.
- [71] Inuk Kang, Christophe Dorrer, and Francesco Quochi. Implementation of electro-optic spectral shearing interferometry for ultrashort pulse characterization. *Optics letters*, 28(22) :2264–2266, 2003.
- [72] D. Kaplan and P. Tournois. Theory and performance of the acousto optic programmable dispersive filter used for femtosecond laser pulse shaping. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 12, pages 69–75, 2002.
- [73] M Khalil, N Demirdöven, and A Tokmakoff. Coherent 2d ir spectroscopy : molecular structure and dynamics in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(27) :5258–5279, 2003.
- [74] John T King, Carlos R Baiz, and Kevin J Kubarych. Solvent-dependent spectral diffusion in a hydrogen bonded ?vibrational aggregate? *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(39) :10590–10604, 2010.
- [75] WR Klein and Bill D Cook. Unified approach to ultrasonic light diffraction. *Sonics and Ultrasonics, IEEE Transactions on*, 14(3) :123–134, 1967.
- [76] Johannes Knorr, Philipp Rudolf, and Patrick Nuernberger. A comparative study on chirped-pulse upconversion and direct multichannel mct detection. *Optics Express*, 21(25) :30693–30706, 2013.

- [77] Herwig Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *The Bell System Technical Journal*, Vol. 48, no. 9, November 1969, pp. 2909–2947, 48 :2909–2947, 1969.
- [78] N. Krebs, RA Probst, and E. Riedle. Sub-20 fs pulses shaped directly in the uv by an acousto-optic programmable dispersive filter. *Optics Express*, 18(6) :6164–6171, 2010.
- [79] K.J. Kubarych, M. Joffre, A. Moore, N. Belabas, and D.M. Jonas. Mid-infrared electric field characterization using a visible charge-coupled-device-based spectrometer. *Optics letters*, 30(10) :1228–1230, 2005.
- [80] C Kubler, Rupert Huber, S Tubel, and A Leitenstorfer. Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with gase electro-optic sensors : Approaching the near infrared. *Applied physics letters*, 85(16) :3360–3362, 2004.
- [81] NA Kurnit, ID Abella, and SR Hartmann. Observation of a photon echo. *Physical Review Letters*, 13(19) :567–568, 1964.
- [82] Guillaume Labroille. *Imagerie tridimensionnelle multiphotonique des tissus biologiques à l’aide d’impulsions façonnées*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2011. <http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00695044>.
- [83] Guillaume Labroille, Rajesh S Pillai, Xavier Solinas, Caroline Boudoux, Nicolas Olivier, Emmanuel Beaurepaire, and Manuel Joffre. Dispersion-based pulse shaping for multiplexed two-photon fluorescence microscopy. *Optics letters*, 35(20) :3444–3446, 2010.
- [84] V. Laude. General solution of the coupled-wave equations of acousto-optics. *JOSA A*, 20(12) :2307–2314, 2003.
- [85] Kees Lazonder, Maxim S Pshenichnikov, and Douwe A Wiersma. Easy interpretation of optical two-dimensional correlation spectra. *Optics letters*, 31(22) :3354–3356, 2006.
- [86] Kevin F Lee, Adeline Bonvalet, Patrick Nuernberger, and Manuel Joffre. Unobtrusive interferometer tracking by path length oscillation for multi-dimensional spectroscopy. *Optics Express*, 17(15) :12379–12384, 2009.
- [87] K.F. Lee, K.J. Kubarych, A. Bonvalet, and M. Joffre. Characterization of mid-infrared femtosecond pulses [invited]. *JOSA B*, 25(6) :A54–A62, 2008.

- [88] K.F. Lee, P. Nuernberger, A. Bonvalet, and M. Joffre. Removing cross-phase modulation from midinfrared chirped-pulse upconversion spectra. *Optics Express*, 17(21) :18738–18744, 2009.
- [89] L. Lepetit, G. Cheriaux, and M. Joffre. Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy. *JOSA B*, 12(12) :2467–2474, 1995.
- [90] L Lepetit and M Joffre. Two-dimensional nonlinear optics using fourier-transform spectral interferometry. *Optics letters*, 21(8) :564–566, 1996.
- [91] Joseph J Loparo, Sean T Roberts, and Andrei Tokmakoff. Multidimensional infrared spectroscopy of water. i. vibrational dynamics in two-dimensional ir line shapes. *The Journal of chemical physics*, 125(19) :194521–194521, 2006.
- [92] M Lorenc, M Ziolek, R Naskrecki, J Karolczak, J Kubicki, and A Maciejewski. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Applied Physics B*, 74(1) :19–27, 2002.
- [93] R. Maksimenka, P. Nuernberger, K.F. Lee, A. Bonvalet, J. Milkiewicz, C. Barta, M. Klima, T. Oksenhendler, P. Tournois, D. Kaplan, et al. Direct mid-infrared femtosecond pulse shaping with a calomel acousto-optic programmable dispersive filter. *Optics letters*, 35(21) :3565–3567, 2010.
- [94] David J McCabe, Dane R Austin, Ayhan Tajalli, Sébastien Weber, Ian A Walmsley, and Béatrice Chatel. Space–time coupling of shaped ultrafast ultraviolet pulses from an acousto-optic programmable dispersive filter. *JOSA B*, 28(1) :58–64, 2011.
- [95] Christoph Meier and Marie-Catherine Heitz. Laser control of vibrational excitation in carboxyhemoglobin : A quantum wave packet study. *The Journal of chemical physics*, 123 :044504, 2005.
- [96] Lucille Mendonça and François Hache. Nanosecond t-jump experiment in poly (glutamic acid) : A circular dichroism study. *International journal of molecular sciences*, 13(2) :2239–2248, 2012.
- [97] Albert Messiah. *Mécanique quantique*,. 1972.
- [98] Antoine Monmayrant. *Façonnage et caractérisation d’impulsions ultracourtes*. PhD thesis, Atelier national de reproduction des thèses, 2005. http://www.lcar.ups-tlse.fr/IMG/pdf/These_Monmayrant.pdf.

- [99] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber, and Béatrice Chatel. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(10) :103001, 2010.
- [100] Shaul Mukamel. Non-markovian theory of molecular relaxation. i. vibrational relaxation and dephasing in condensed phases. *Chemical Physics*, 37(1) :33–47, 1979.
- [101] Shaul Mukamel. Principles of nonlinear spectroscopy, 1995.
- [102] Shaul Mukamel. Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations. *Annual review of physical chemistry*, 51(1) :691–729, 2000.
- [103] Jeffrey A Myers, Kristin L Lewis, Patrick F Tekavec, and Jennifer P Ogilvie. Two-color two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy with a pulse-shaper. *Optics express*, 16(22) :17420–17428, 2008.
- [104] Matthew J Nee, Robert McCanne, Kevin J Kubarych, and Manuel Joffre. Two-dimensional infrared spectroscopy detected by chirped pulse upconversion. *Optics letters*, 32(6) :713–715, 2007.
- [105] Patrick Nuernberger, Kevin F Lee, Adeline Bonvalet, Thomas Polack, Marten H Vos, Antigoni Alexandrou, and Manuel Joffre. Suppression of perturbed free-induction decay and noise in experimental ultrafast pump-probe data. *Optics letters*, 34(20) :3226–3228, 2009.
- [106] Patrick Nuernberger, Kevin F Lee, Adeline Bonvalet, Marten H Vos, and Manuel Joffre. Multiply excited vibration of carbon monoxide in the primary docking site of hemoglobin following photolysis from the heme. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14) :2077–2081, 2010.
- [107] Patrick Nuernberger, Kevin F Lee, and Manuel Joffre. Femtosecond spectroscopy from the perspective of a global multidimensional response function. *Accounts of chemical research*, 42(9) :1433–1441, 2009.
- [108] T. Oksenhendler. Mesures et contrôles temporels dans le domaine des lasers ultrabrefs. 2004. <http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/34/45/PDF/Oksenhendler.pdf>.
- [109] T. Oksenhendler, S. Coudreau, N. Forget, V. Crozatier, S. Grabielle, R. Herzog, O. Gobert, and D. Kaplan. Self-referenced spectral interferometry. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 99(1) :7–12, 2010.
- [110] T Oksenhendler and N Forget. Pulse-shaping techniques theory and experimental implementations for femtosecond pulses. 2010.

- [111] JC Owruksy, M Li, B Locke, and RM Hochstrasser. Vibrational relaxation of the co stretch vibration in hemoglobin-co, myoglobin-co, and protoheme-co. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(13) :4842–4846, 1995.
- [112] Sungnam Park, Kyungwon Kwak, and MD Fayer. Ultrafast 2d-ir vibrational echo spectroscopy : a probe of molecular dynamics. *Laser Physics Letters*, 4(10) :704, 2007.
- [113] A Piryatinski and JL Skinner. Determining vibrational solvation-correlation functions from three-pulse infrared photon echoes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(33) :8055–8063, 2002.
- [114] Thomas Polack. A filtering procedure for systematic removal of pump-perturbed polarization artifacts. *Optics express*, 14(12) :5823–5828, 2006.
- [115] Julien Réhault and Jan Helbing. Angle determination and scattering suppression in polarization-enhanced two-dimensional infrared spectroscopy in the pump-probe geometry. *Optics Express*, 20(19) :21665–21677, 2012.
- [116] DT Reid, P Loza-Alvarez, CTA Brown, T Beddard, and W Sibbett. Amplitude and phase measurement of mid-infrared femtosecond pulses by using cross-correlation frequency-resolved optical gating. *Optics letters*, 25(19) :1478–1480, 2000.
- [117] F Reynaud, F Salin, and A Barthelemy. Measurement of phase shifts introduced by nonlinear optical phenomena on subpicosecond pulses. *Optics letters*, 14(5) :275–277, 1989.
- [118] Sean T Roberts, Joseph J Loparo, and Andrei Tokmakoff. Characterization of spectral diffusion from two-dimensional line shapes. *The Journal of chemical physics*, 125 :084502, 2006.
- [119] F. Rotermund and V. Petrov. Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a cr : Forsterite regenerative amplifier. *Optics Letters*, 25(10) :746–748, 2000.
- [120] Norbert F Scherer, Roger J Carlson, Alexander Matro, Mei Du, Anthony J Ruggiero, Victor Romero-Rochin, Jeffrey A Cina, Graham R Fleming, and Stuart A Rice. Fluorescence-detected wave packet interferometry : Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses. *The Journal of chemical physics*, 95 :1487, 1991.

- [121] Ulrike Selig, Florian Langhoyer, Frank Dimler, Tatjana Löhrig, Christoph Schwarz, Björn Giesekeing, and Tobias Brixner. Inherently phase-stable coherent two-dimensional spectroscopy using only conventional optics. *Optics letters*, 33(23) :2851–2853, 2008.
- [122] Sang-Hee Shim, David B Strasfeld, Eric C Fulmer, and Martin T Zanni. Femtosecond pulse shaping directly in the mid-ir using acousto-optic modulation. *Optics letters*, 31(6) :838–840, 2006.
- [123] Sang-Hee Shim, David B Strasfeld, Yun L Ling, and Martin T Zanni. Automated 2d ir spectroscopy using a mid-ir pulse shaper and application of this technology to the human islet amyloid polypeptide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(36) :14197–14202, 2007.
- [124] Sang-Hee Shim, David B Strasfeld, and Martin T Zanni. Generation and characterization of phase and amplitude shaped femtosecond mid-ir pulses. *Optics express*, 14(26) :13120–13130, 2006.
- [125] Sang-Hee Shim and Martin T Zanni. How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer : 2d ir and vis spectroscopies via pulse shaping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(5) :748–761, 2009.
- [126] David R Skoff, Jennifer E Laaser, Sudipta S Mukherjee, Chris T Middleton, and Martin T Zanni. Simplified and economical 2d ir spectrometer design using a dual acousto-optic modulator. *Chemical Physics*, 2012.
- [127] David B Strasfeld, Sang-Hee Shim, and Martin T Zanni. Controlling vibrational excitation with shaped mid-ir pulses. *Physical review letters*, 99(3) :38102, 2007.
- [128] David B Strasfeld, Sang-Hee Shim, and Martin T Zanni. New advances in mid-ir pulse shaping and its application to 2d ir spectroscopy and ground-state coherent control. *Advances in Chemical Physics*, 141 :1, 2009.
- [129] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 55(6) :447–449, 1985.
- [130] James Sue, Yi Jing Yan, and Shaul Mukamel. Raman excitation profiles of polyatomic molecules in condensed phases. a stochastic theory. *The Journal of chemical physics*, 85 :462, 1986.
- [131] Jaeyoung Sung and Robert J Silbey. Four wave mixing spectroscopy for a multilevel system. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :9266, 2001.

- [132] Mitsuo Takeda, Hideki Ina, and Seiji Kobayashi. Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry. *JosA*, 72(1) :156–160, 1982.
- [133] Patrick F Tekavec, Jeffrey A Myers, Kristin LM Lewis, Franklin D Fuller, and Jennifer P Ogilvie. Effects of chirp on two-dimensional fourier transform electronic spectra. *Optics express*, 18(11) :11015–11024, 2010.
- [134] Peifang Tian, Dorine Keusters, Yoshifumi Suzaki, and Warren S Warren. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy. *Science*, 300(5625) :1553–1555, 2003.
- [135] Andrei Tokmakoff. Two-dimensional line shapes derived from coherent third-order nonlinear spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(18) :4247–4255, 2000.
- [136] P. Tournois. Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems. *Optics communications*, 140(4-6) :245–249, 1997.
- [137] P. Tournois. Design of acousto-optic programmable filters in mercury halides for mid-infrared laser pulse shaping. *Optics Communications*, 281(15) :4054–4056, 2008.
- [138] Edmond Treacy. Optical pulse compression with diffraction gratings. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 5(9) :454–458, 1969.
- [139] Rick Trebino, Kenneth W DeLong, David N Fittinghoff, John N Sweetser, Marco A Krumbugel, Bruce A Richman, and Daniel J Kane. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Review of Scientific Instruments*, 68(9) :3277–3295, 1997.
- [140] Johanne Treuffet, Kevin J Kubarych, Jean-Christophe Lambry, Eric Pilet, Jean-Baptiste Masson, Jean-Louis Martin, Marten H Vos, Manuel Joffre, and Antigoni Alexandrou. Direct observation of ligand transfer and bond formation in cytochrome c oxidase by using mid-infrared chirped-pulse upconversion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(40) :15705–15710, 2007.
- [141] C. Ventalon. *Ascension vibrationnelle dans les hémoprotéines à l’aide d’impulsions à dérivées de fréquence*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2004. <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/76/67/PDF/tel-00008323.pdf>.

- [142] C. Ventalon, J.M. Fraser, J.P. Likforman, DM Villeneuve, P.B. Corkum, and M. Joffre. Generation and complete characterization of intense mid-infrared ultrashort pulses. *JOSA B*, 23(2) :332–340, 2006.
- [143] C. Ventalon, J.M. Fraser, M.H. Vos, A. Alexandrou, J.L. Martin, and M. Joffre. Coherent vibrational climbing in carboxyhemoglobin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(36) :13216–13220, 2004.
- [144] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, and 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(8) :575–577, 2000.
- [145] F. Verluise, V. Laude, J.P. Huignard, P. Tournois, and A. Migus. Arbitrary dispersion control of ultrashort optical pulses with acoustic waves. *JOSA B*, 17(1) :138–145, 2000.
- [146] Victor Volkov, Roland Schanz, Peter Hamm, et al. Active phase stabilization in fourier-transform two-dimensional infrared spectroscopy. *Optics letters*, 30(15) :2010–2012, 2005.
- [147] Vitaly B Voloshinov. Close to collinear acousto-optical interaction in paratellurite. *Optical Engineering*, 31(10) :2089–2094, 1992.
- [148] Ian A Walmsley and Victor Wong. Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses. *JOSA B*, 13(11) :2453–2463, 1996.
- [149] Marc M Wefers and Keith A Nelson. Space-time profiles of shaped ultrafast optical waveforms. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 32(1) :161–172, 1996.
- [150] Victor Wong and Ian A Walmsley. Analysis of ultrashort pulse-shape measurement using linear interferometers. *Optics letters*, 19(4) :287–289, 1994.
- [151] Victor Wong and Ian A Walmsley. Linear filter analysis of methods for ultrashort-pulse-shape measurements. *JOSA B*, 12(8) :1491–1499, 1995.
- [152] Q Wu and X-C Zhang. Ultrafast electro-optic field sensors. *Applied physics letters*, 68(12) :1604–1606, 1996.
- [153] Q Wu and X-C Zhang. Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses. *Applied physics letters*, 71(10) :1285–1286, 1997.

- [154] Wei Xiong and Martin T Zanni. Signal enhancement and background cancellation in collinear two-dimensional spectroscopies. *Optics letters*, 33(12) :1371–1373, 2008.
- [155] A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals*, volume 5. Wiley New York, 1984.
- [156] Tianhao Zhang, Camelia Borca, Xiaoqin Li, and Steven Cundiff. Optical two-dimensional fourier transform spectroscopy with active interferometric stabilization. *Optics Express*, 13(19) :7432–7441, 2005.
- [157] Z. Zhang, A.M. Deslauriers, and D. Strickland. Dual-wavelength chirped-pulse amplification system. *Optics Letters*, 25(8) :581–583, 2000.
- [158] Xiao-Jian Zhao, Vijaya Sampath, and Winslow S Caughey. Infrared characterization of nitric oxide bonding to bovine heart cytochrome *c*₁/c₁ oxidase and myoglobin. *Biochemical and biophysical research communications*, 204(2) :537–543, 1994.