



Lumière issue d'émetteurs individuels, applications.

François Treussart

► To cite this version:

François Treussart. Lumière issue d'émetteurs individuels, applications.. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. <tel-00011177>

HAL Id: tel-00011177

<https://theses.hal.science/tel-00011177v1>

Submitted on 9 Dec 2005

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

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



HAL Authorization

Laboratoire de Photonique
Quantique et Moléculaire



École Normale Supérieure
de Cachan



Université Pierre
et Marie Curie



Mémoire en vue de l'habilitation à diriger des recherches

François TREUSSART

Maître de Conférences – Section 30 du CNU

Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, et
Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, CNRS UMR 8537

Soutenance le 16 décembre 2004, à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Devant le jury composé de

- M. Izo Abram
- M. Michel Orrit
- M. Christoph Westbrook
- M. Philippe Grangier
- M. Jean-Michel Raimond
- M. Jean-François Roch

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur

Table des matières

I	Dossier administratif	5
	Curriculum Vitæ	7
	Enseignement et responsabilités	8
	Encadrement de travaux de recherche	10
	Liste de travaux	13
II	Dossier de recherche	17
	Introduction	19
1	Propriétés de la lumière de fluorescence issue d'une molécule unique	23
1.1	Observation de la fluorescence de molécules uniques à température ambiante . . .	24
1.1.1	Émetteurs uniques fluorescents	24
1.1.2	Système des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant	25
1.1.3	Excitation et détection de la fluorescence	26
1.2	Unicité de l'émetteur et dégroupement de photon	28
1.3	Reproduction de l'article paru à l'issue de l'étude précédente	29
1.4	Source de photons uniques déclenchée	33
1.4.1	Principe de la génération de photons un par un	33
1.4.2	Dispositif expérimental	33
1.4.3	Dégroupement de photons en régime impulsionnel	34
1.4.4	Émission de photon à la demande	35
1.5	Caractère non-classique de la lumière	37
1.5.1	Mise en forme des données	37
1.5.2	Distribution du nombre de photons à l'échelle d'une impulsion	38
1.5.3	Régularité de la source : bruit d'intensité	39
1.6	Publications relatives à cette étude	41
1.7	Conclusion et perspectives	46
1.7.1	Conclusion	46
1.7.2	Quelques perspectives de prolongement	46
2	Fluorescence de centres colorés N-V dans le diamant	51
2.1	Le centre coloré N-V dans le diamant	51
2.1.1	Structure des niveaux d'énergie	52

2.1.2	Détection d'un centre NV et fabrication des échantillons	53
2.2	Source de photons uniques utilisant le centre NV	56
2.3	Distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques	57
2.3.1	Distribution quantique de clé de cryptage	57
2.3.2	Réalisation expérimentale "en plein air"	58
2.3.3	Perspectives	61
2.3.4	Reproductions des articles reliés à cette étude	62
2.4	Fluorescence de centres colorés dans une microcavité monomode	63
2.4.1	Diagramme de rayonnement en microcavité	63
2.4.2	Affinement spectral de la fluorescence	64
2.4.3	Prolongements	67
2.5	Photocréation de centres colorés dans le diamant	67
2.5.1	Description du phénomène	67
2.5.2	Interprétation possible du phénomène de photocréation	69
2.5.3	Reproduction de l'article relié à cette étude	69
2.6	Conclusion et perspectives	69
2.6.1	Perspectives en cryptographie quantique	70
2.6.2	Perspectives sur l'utilisation de nouveaux type de diamant	70
3	Autres études optiques menées sur des nanostructures moléculaires	71
3.1	Génération de second harmonique par des nanocristaux organiques	71
3.1.1	Fabrication des échantillons	71
3.1.2	Étude de la fluorescence	72
3.1.3	Génération de second harmonique et fluorescence à 2 photons	73
3.1.4	Analyse en polarisation de la lumière issue d'un nanocristal	75
3.1.5	Perspectives	76
3.1.6	Reproductions <i>ci-après</i> des publications relatives à ce travail	76
3.2	Émission spontanée de fluorophores orientés à une interface	85
3.2.1	Problématique	85
3.2.2	Molécules fluorescentes orientées par un film noir de savon	85
3.2.3	Retombées pour mes activités d'enseignement	88
4	Conclusion et perspectives de recherches	89
4.1	Conclusion générale	89
4.2	Détection optique et manipulation d'un spin unique	89
4.2.1	Détection optique de résonances magnétiques	90
4.2.2	Couplage entre spins, portes quantiques	91
A	Reproductions d'articles	93
B	Reproductions de documents pédagogiques	149

Première partie
Dossier administratif

Curriculum vitae

François TREUSSART

Nationalité française,
Né le 27 Janvier 1969 à Meudon (92),
Vie maritale, 2 enfants.

Adresse professionnelle :

Département de Physique et LPQM
ENS Cachan
61 avenue du Président Wilson
94235 Cachan Cedex
Tel : 01 47 40 75 55
Fax : 01 47 40 24 65
E-mail : francois.treussart@physique.ens-cachan.fr

Adresse personnelle :

Résidence La Tournelle, Bât. B3D
91370 Verrières-le-Buisson
Tel : 01 60 11 72 08

Ancien élève de l'École Normale Supérieure de Lyon (1989-1993)

Agrégé de Sciences Physiques (1992, 25^e)

Depuis septembre 1998, **Maître de Conférences** au Département de Physique de l'ENS Cachan et au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (Unité mixte de recherche CNRS/ENS Cachan, UMR 8537).

J'ai bénéficié de septembre 2000 à septembre 2002 d'une **délégation au CNRS**. Un arrangement propre à l'ENS Cachan m'a permis de prolonger de deux ans cette délégation en contrepartie d'un service d'enseignement équivalent à 64 heures de travaux dirigés par an.

1997-1998 **ATER** au Département de physique de l'ENS Cachan et au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, alors en création.

1994-1997 **Thèse de doctorat** en Physique quantique préparée sous la direction de Serge HAROCHE au Laboratoire Kastler Brossel de l'École Normale Supérieure et de l'Université Paris 6 ; soutenue le 12 décembre 1997 à l'ENS, et décernée avec la mention *très honorable avec les félicitations du jury*.

Jury : Michel ORRIT et Joseph ZYSS (rapporteurs), Alain ASPECT, Valérie LEFÈVRE-SEGUIN et Serge HAROCHE (examineurs).

Sujet : "Étude expérimentale de l'effet laser dans des microsphères de silice dopées avec des ions néodyme".

Moniteur à l'Université Paris 6 de septembre 1994 à septembre 1997.

Enseignement et responsabilités

J'interviens dans les trois années de formation des étudiants en physique à l'ENS Cachan, au niveau Licence, première année de Master et préparation à l'agrégation de physique.

Préparation à l'Agrégation de physique

- J'enseigne le cours d'*Optique dans les milieux anisotropes*¹.
- Je co-organise et encadre les TP de *physique générale* (mécanique, thermodynamique et dynamique des fluides), pour lesquels j'ai aussi construit de *nouvelles expériences* : mesure interférométrique de l'épaisseur d'un film noir de savon, isotherme de compression d'un film de Langmuir, mesure de viscosité avec un viscosimètre de Couette, propagation d'ondes ultrasonores transverses dans un solide, étude d'écoulements d'air autour d'obstacles avec une soufflerie de faible débit, vélocimétrie laser Doppler, montage pour la réalisation du point triple du diazote, etc.
- J'ai participé à la correction de *montages* ainsi qu'à l'élaboration de "compositions" et de "problèmes" tests pour la préparation aux épreuves écrites des concours d'entrée en première année.

Filière PHYTEM (ENS Cachan/Université Pierre et Marie Curie)

- Je suis l'un des enseignants encadrant les deux "semaines bloquées" de travaux pratiques au Centre d'Instrumentation Laser (Universités Paris 6 et Paris 7) destinées aux étudiants de Maîtrise *Phytem* (désormais M1).
- J'interviens dans les séances de TP de *physique générale* de la licence *Phytem* (L3).
- Je serai chargé en février 2005 des TD du module "Cohésion de la matière" (*Phytem* 2^e année, M1) dont le cours est assuré par Francesco MAURI.
- Avant ma délégation au CNRS, j'ai enseigné pendant un an (1999-2000) les TD du Module de 2^e année "*Interaction matière-rayonnement*", et rédigé une partie de l'examen écrit.

Responsabilités administratives

- Depuis la rentrée 2004, je suis **responsable de la préparation à l'agrégation de physique**, option physique, à l'ENS Cachan.
- Je suis vice-président de la commission de spécialistes en physique (collège B) à l'ENS Cachan depuis septembre 2001.
- Je suis membre du conseil du Laboratoire (LPQM, UMR 8537) depuis septembre 2002.
- Je suis membre du jury du concours de recrutement aux Écoles Normales Supérieures, filière PC, depuis la session 1999.
- Je suis responsable de la gestion du fonds de physique de la bibliothèque de l'ENS Cachan (commandes, sortie des ouvrages pour l'oral de l'agrégation...).

¹J'ai mis en ligne le polycopié de ce cours à l'adresse :

<http://www.physique.ens-cachan.fr/pagregp/enseignement/optique/Optique.php>

Encadrement de travaux de recherche

Encadrement de thèses

J'ai co-encadré avec Jean-François ROCH, la thèse de Romain ALLÉAUME² de septembre 2001 à juillet 2004.

Le travail de Romain, dont la soutenance de thèse est prévue le 30 novembre 2004, a porté d'une part sur l'étude du bruit en intensité de la source de photons uniques moléculaire (cf. Chapitre 1), et d'autre part sur l'utilisation d'une source de photons uniques pour la distribution quantique de clé de cryptage dans l'espace libre (cf. Chapitre 2). Romain a également développé une source de photons uniques "annoncés" à partir de paires de photons produits par fluorescence paramétrique dans un cristal nonlinéaire $\chi^{(2)}$. Cette dernière expérience, dans laquelle je n'ai pas été directement impliqué, a été menée en collaboration avec Alexei TRIFONOV de la société MAGIQ (Sommerville, MA, USA).

Depuis septembre 2004, je co-encadre avec Jean-François ROCH les thèses de Vincent JACQUES et de E WU. Le projet de thèse de Vincent JACQUES est la détection optique d'un spin électronique individuel dans le centre coloré NV du diamant et sa manipulation cohérente par des techniques standard de résonance magnétique. Quant à E WU, elle va étudier un nouveau centre coloré dans le diamant dont la largeur spectrale à température ambiante est très faible, notamment pour l'utiliser dans un dispositif de distribution quantique de clé de cryptage bien adapté à la transmission en plein air ou dans un réseau de fibres optiques.

Encadrement de stages de DEA

- Vincent JACQUES (DEA Laser et Matière) : "Vers la détection et la manipulation de spins individuels d'un centre coloré Nitrogen-Vacancy (NV) dans un nanocristal de diamant" (avril-juin 2004).
- Stéphane BERCIAUD (DEA de Physique Quantique) : "Étude expérimentale de l'influence de l'orientation sur le taux d'émission spontanée de molécules fluorescentes insérées dans un film ultramine diélectrique" (de janvier à avril 2003).
- Quynh Dinh XUÂN (DEA de Nanostructures et microsystemes pour l'électronique et les télécommunications) "Etude du bruit en intensité d'une diode laser pilotée en régime impulsionnel" (de juin à septembre 2002).

²Son travail de thèse a fait partie intégrante de sa formation comme Ingénieur du Corps des Télécommunications, qu'il a rejoint dès la première année. Romain ALLÉAUME est depuis septembre 2004 en poste à l'ENST et il participe au projet européen SECOQ ("Secure COmmunication based on Quantum Cryptography")

- Olivier SIGWARTH (DEA de Physique Théorique, ENS Ulm) “Étude de la Fluorescence d’un nanocristal organique” (de Janvier 2001 à fin mars 2001).
- Véronique LE FLOC’H (DEA Physique expérimentale des Atomes et Molécules, Paris 6) “Dégrouperment de photons dans la fluorescence de molécules individuelles placées en film polymère mince” (de février à fin juin 2001).

Encadrement de stages de Licence, de Maîtrise ou de niveau équivalent

Nom	Niveau	Titre du travail	Période
LE XUAN Loc	3 ^e année de l'Ecole Polytechnique	Etude théorique et expérimentale du taux d'émission spontanée de molécules fluorescentes insérées dans un film ultramince diélectrique.	Avril-juin 2004
BUSHMAKER Adam	«Graduate» student (univ. Wisconsin, USA)	Mise au point complète d'un dispositif de microscopie confocale et de corrélation temporelle de photons, compatible avec un fonctionnement en cryogénie	Février-juillet 2004
SMITH Robin	Licence	Etude de l'influence de l'indice de réfraction sur les propriétés radiatives d'un émetteur unique	Octobre 2003-juin 2004
SMITH Robin	Etudiante niveau DEUG (Swarthmore College, PA, USA)	Etude de la photostabilité de colorants organiques immobilisés dans un film mince polymère.	Juillet 2002
JACQUES Vincent	Stage court du MIP (ENS Ulm)	Création d'une source de photons uniques à partir de la fluorescence d'une molécule unique	Juin-juillet 2001
FERREIRA Mathieu	Stage de 1 ^{ère} année ENS Cachan	Etude de la fluorescence de nanocristaux organiques	Juin-juillet 2001
WENGER Jérôme	Projet de fin d'étude à Sup'Optique	Contribution à la réalisation d'une source de photons uniques	Février 2001
HAÏDAR Riad	Stage de fin d'étude à Sup'Optique	Fluorescence d'émetteurs uniques sous microscope confocal	Avril-octobre 1999
SARAGOZI Emmanuel & HAÏDAR Riad	Projet Sup'Optique	Dépôt et caractérisation de films de LANGMUIR-BLODGETT dopés en colorant pour la réalisation d'un émetteur individuel en microcavité.	Février-avril 1999

Tableau récapitulatif des encadrements de stages de Licence, Maîtrise ou de niveau équivalent (1999-2004)

Liste de travaux

Articles dans des revues à comité de lecture

Articles relatifs aux travaux post-doctoraux (1998-2004)

- (A1) N. Passilly, R. de Saint Denis, F. Treussart, R. Hierle, J.-F. Roch, and K. Ait-Ameur, “Optimization of interferometric generation of radially polarized light beam,” *Accepté pour publication dans J. Opt. Soc. Am. A* (septembre 2004).
- (A2) R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, J.-F. Roch, Y. Dumeige, A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat, and P. Grangier, “Experimental open-air quantum key distribution with a single photon source,” *New Journal of Physics* **6**, 92 (2004) ; e-print *quant-ph/0402110*.
- (A3) R. Alléaume, F. Treussart, J.-M. Courty, and J.-F. Roch, “Characterization of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source,” *New Journal of Physics* **6**, 85 (2004) (2004), e-print *quant-ph/0312084*.
- (A4) S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, and J. Zyss ; E. Botzung and A. Ibanez, “In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207401 (2004) ; e-print *cond-mat/0309056*.
- (A5) Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alléaume, J.-F. Roch, T. Gacoin, and P. Grangier, “Photo-induced creation of nitrogen related colored centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination,” *Journal of Luminescence* **109**, 61 (2004).
- (A6) F. Treussart, E. Botzung-Appert, N.-T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch, and R. Pansu, “Second-Harmonic generation and fluorescence of CMONS organic nanocrystals grown in sol-gel thin films,” *ChemPhysChem* **4**, 757 (2003).
- (A7) F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, L.-T. Xiao, J.-M. Courty, and J.-F. Roch, “Direct Measurement of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source,” *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 093601 (2002).
- (A8) F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, and J.-F. Roch, “Single photon emission from a single molecule,” *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IV*, **3**, 501 (2002).
- (A9) F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman, and J.-F. Roch, “Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film,” *Opt. Lett.*, **26**, 150 (2001).

Articles relatifs au travail de thèse (1994-1997)

- (A10) F. Treussart, V.S. Ilchenko, J.-F. Roch, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche, “Evidence for intrinsic Kerr bistability of high-Q microsphere resonators in superfluid helium ,” *Eur. Phys. J. D* **1**, 235 (1998).

- (A11) V.S. Ilchenko, P.S. Volikov, V.L. Velichansky, F. Treussart, V. Lefevre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche, "Strain-tunable high-Q optical microsphere resonator," *Opt. Comm.* **145** (1998).
- (A12) F. Treussart, V.S. Ilchenko, J.-F. Roch, P. Domokos, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche, "Whispering gallery mode microlaser at liquid Helium temperature," *J. Lumin.* **76-77**, 670 (1998).
- (A13) F. Treussart, N. Dubreuil, J.C. Knight, V. Sandoghdar, J. Hare V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond and S. Haroche, "Microlasers based on silica microspheres," *Ann. Telecommun.* **52**, 557 (1997).
- (A14) V. Sandoghdar, F. Treussart, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche "Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser," *Phys. Rev. A* **54**, R1777 (1996).
- (A15) F. Treussart, J. Hare, L. Collot, V. Lefèvre-Seguin, D. Weiss, V. Sandoghdar, J.-M. Raimond, and S. Haroche, "Quantized atom-field force at the surface of a microsphere," *Opt. Lett.* **19**, 1651 (1994).

Actes de conférences (1998-2004)

- (AC1) F. Treussart, R. Alléaume, J.-M. Courty, and J.-F. Roch, "Emission Properties of a Single Photon Source," *Proceedings of 35th EGAS Conference*, paru dans *Physica Scripta* **T112**, 95 (2004).
- (AC2) L.-T. Xiao, R. Alléaume, Q. Dinh Xuân, F. Treussart, B. Journet, and J.-F. Roch, "Measurement of photon distribution in attenuated diode laser pulses," *Proceedings of Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XI, SPIE/OPTO 2003*, Vol.**4986**, 58 ; Jan. 25-31, 2003 San Jose (CA, USA).
- (AC3) F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, and J.-F. Roch, "Photon statistics of a triggered single photon source," *Proceedings of the NATO Workshop Organics Nanophotonics*, 25-29 août 2002.

Article de diffusion de l'information scientifique

- (AD1) G. Messin et F. Treussart, "Photons uniques et cryptographie quantique," article accepté pour publication dans la revue du CNRS, *Images de la Physique* (parution prévue pour le printemps 2005).

Communications orales dans des conférences³

Conférences invitées

- (C1) F. Treussart, “Single Photon Sources and Quantum Cryptography,” *Frontiers in Optics/Laser Science (OSA Meeting)*, 10–14 octobre 2004, Rochester (NY, USA).
- (C2) F. Treussart, “Photon statistics of a triggered single photon source,” *International Conference on Quantum Optics (ICQO’02)*, Minsk (Biélorussie), 14–17 mai 2002.

Autres communications orales à des conférences

- (C3) R. Alléaume, Y. Dumeige, F. Treussart, V. Le Floch, and J.-F. Roch, “Photon statistics of a triggered single photon source,” *(Euro)French ISrael conference on Nonlinear and quantum Optics (FRISNO 7)*, Les Houches, 16–21 février 2003.
- (C4) F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, and J.-F. Roch, “Photon statistics of a triggered single photon source,” *NATO Workshop “Organic Nanophotonics”*, Aix-en-Provence, 25–29 août 2002. Contribution écrite aux actes parus (mai 2003).
- (C6) R. Alléaume, V. Le Floch, F. Treussart, and J.-F. Roch, “Réalisation d’une source de photon déclenchée reposant sur un émetteur moléculaire,” *Lumières sur la Nanophotonique*, 13-14 décembre 2001, ENS Cachan.
- (C7) F. Treussart, C. Grossman, R. Pansu, and J.-F. Roch, “Photon antibunching in the fluorescence of single molecules embedded in a thin polymer film,” *National Meeting of the American Chemical Society*, 1–5 Avril 2001, San Diego (USA).

Séminaires de recherche

- (S1) F. Treussart, “Source de photons uniques et cryptographie quantique”, Laboratoire Aimé Cotton (Orsay), le 5 février 2004.
- (S2) F. Treussart, “Source de photons uniques et cryptographie quantique”, Laboratoire de Physique des Lasers (Villetaneuse), le 14 mai 2004.

³Je ne mentionne que les conférences auxquelles j’ai participé, et seulement sur la période post-doctorale.

Deuxième partie

Dossier de recherche

Introduction : présentation générale de mon parcours scientifique

Mon travail de recherche a commencé en 1993 au Laboratoire Kastler Brossel de l'ENS Paris où j'ai préparé ma thèse⁴ dans l'équipe animée par Valérie LEFÈVRE et Jean HARE et sous la direction de Serge HAROCHE. Ce travail a porté sur la réalisation et l'étude d'un laser à très faible seuil dans un microrésonateur sphérique en silice dopé avec des ions de terres rares. Je me suis également intéressé aux propriétés de bistabilité optique de type KERR dans ce type de microrésonateur constitué cette fois de silice pure.

Bref résumé des travaux de thèse

Les microrésonateurs étudiés sont des billes de silice d'un diamètre de 50 à 100 μm . Ces structures se forment spontanément, sous l'effet des contraintes de tension superficielle, lorsque l'extrémité d'une fibre de silice est fondue à l'aide d'un microchalumeau ou d'un faisceau laser CO_2 focalisé. La fibre ébauche d'un diamètre de 5-10 μm , au bout de laquelle la bille a été formée, sert ensuite à la manipuler. Il est possible de confiner de la lumière à l'intérieur de la bille, en la faisant se propager par réflexion totale interne au voisinage de sa surface. La lumière est ainsi localisée dans un anneau équatorial dont les dimensions transversales sont de l'ordre de la longueur d'onde. Les modes résonants de cette cavité, appelés *whispering gallery modes*⁵, ou encore "modes de galerie", ont donc un très faible volume. Le confinement donne lieu à une forte exaltation du champ lumineux, à laquelle est associée une amplitude du champ électrique très grande, même dans la région extérieure à la bille où le champ est évanescent. De plus, compte tenu des très faibles pertes par absorption de la silice dans le proche infrarouge, des facteurs de qualité supérieurs à 10^9 peuvent être atteints pour des longueurs d'onde de l'ordre du micron.

Ces propriétés font des microbilles de silice des résonateurs de choix tant pour obtenir des effets d'optique non-linéaire à très bas seuil que pour des expériences d'électrodynamique quantique en cavité. On imagine notamment qu'on puisse faire interagir un mode de galerie avec un système à deux niveaux, tels qu'un atome ou une boîte quantique semiconductrice, dans le régime de couplage fort de l'électrodynamique en cavité. Dans le cadre de mon stage de DEA, nous avons en particulier étudié une proposition d'expérience, dans laquelle un jet atomique de très faible vitesse de quelques cm/s, provenant par exemple d'un piège magnéto-optique en

⁴ "Étude expérimentale de l'effet laser dans des microsphères de silice dopées avec des ions néodyme", Laboratoire Kastler Brossel de l'École Normale Supérieure, Université Pierre et Marie CURIE ; thèse soutenue le 12 décembre 1997.

⁵ Cette dénomination vient de l'analogie avec la propagation guidée d'ondes acoustiques dans le dôme de la cathédrale Saint Paul de Londres, découverte par Lord RAYLEIGH.

chute libre, est dévié par l'interaction dipolaire avec le champ électrique d'un seul photon dans le mode de galerie résonnant avec l'atome [A15]⁶.

Avant d'aborder de telles expériences, délicates à mettre en œuvre, le travail expérimental réalisé durant ma thèse a concerné le domaine de la physique des lasers. Compte tenu des spécificités des microbilles de silice (grand facteur de qualité, petit volume de mode) de très faibles seuil laser sont attendus, la condition d'inversion de population pouvant être réalisée avec peu de photons de pompe. Nous avons ainsi fabriqué un laser faiblement dopé avec des ions néodyme et fonctionnant en régime continu. Ces ions absorbent la lumière dans le proche infrarouge (≈ 808 nm) et fluorescent autour de deux longueurs d'onde⁷, situées respectivement à 1060-1080 nm et 930 nm. Le pompage optique est résonnant avec la cavité, la lumière de pompe étant couplée à un mode de galerie via une onde évanescente formée par réflexion totale interne sur un prisme de verre. Le champ laser construit dans la cavité se couple à l'extérieur de la cavité par le même prisme, qui frustre la réflexion totale interne sur la surface de la microsphère. Nous avons observé des seuils laser en puissance de pompe de l'ordre de 200 nW, parmi les plus faibles jamais atteints [A14]. La valeur du seuil de l'effet laser est en excellent accord avec les prédictions théoriques du modèle semi-classique d'un laser à quatre niveaux.

Pour renforcer les effets de cavité, ces expériences ont été poursuivies à très basse température, en immergeant les microsphères dans l'hélium superfluide, afin de réduire les largeurs homogènes des transitions. On s'attend alors à observer l'émission laser avec un petit nombre d'ions et de photons mis en jeu, dans un régime de fonctionnement qui ne peut être alors convenablement décrit que dans le cadre d'une théorie quantique. Le montage cryogénique mis au point nous a permis de conserver des surtensions à la température de 2 K supérieures à 10^8 et l'émission laser a pu être observée [A12]. Ces résultats ont ouvert la voie à la recherche d'un "fonctionnement laser sans seuil".

Nous avons également tiré profit du montage cryogénique pour mettre en évidence les propriétés non-linéaires d'ordre trois de la silice pure. Cette non-linéarité dispersive conduit à un effet de bistabilité optique observable lorsqu'un laser spectralement fin est balayé en fréquence autour de la fréquence de résonance d'un mode de galerie. L'intensité du laser modifie par effet KERR l'indice de réfraction de la silice, entraînant un déplacement de la résonance dans le sens du balayage croissant en longueur d'onde. À température ambiante, sous pression atmosphérique, cet effet est masqué par le faible, mais inévitable, échauffement de la bille qui conduit à la même forme de bistabilité. La très grande conductivité thermique de l'hélium superfluide nous a permis de nous affranchir de cet effet parasite, et d'observer dans ces conditions un phénomène de bistabilité uniquement dû à la non-linéarité KERR intrinsèque de la silice [A10].

Travaux post-doctoraux

Après mon arrivée au Département de physique de l'ENS Cachan en septembre 1997, j'ai démarré avec Jean-François ROCH une nouvelle activité de recherche⁸ au sein du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) qui était en cours de création par Joseph ZYSS.

⁶Cette numérotation est celle adoptée dans la rubrique "liste des travaux" de la partie administrative de ce mémoire.

⁷Dans un barreau de YAG dopé aux ions Nd^{3+} , l'émission a lieu à la longueur d'onde bien connue de 1064 nm.

⁸J'ai demandé à bénéficier d'une délégation au CNRS pour lancer cette nouvelle activité. J'ai obtenu cette délégation, assortie d'un service d'enseignement allégé, de septembre 2000 à août 2004.

Nous avons choisi de nous intéresser aux propriétés optiques linéaires et non-linéaires de sources de lumière de taille nanométrique : molécules uniques, assemblées moléculaires, nanocristaux organiques, centres colorés dans le diamant. . .

Notre premier projet a porté sur la *réalisation et l'étude d'une source déclenchée de photons uniques, fondée sur le contrôle de la fluorescence d'une molécule individuelle à température ambiante*. L'excitation impulsionnelle d'un tel émetteur unique permet d'obtenir une source de photons dont les propriétés d'émission peuvent être contrôlées au niveau quantique avec la possibilité d'émettre à la demande un paquet d'onde contenant un seul photon. Outre son intérêt fondamental, un tel état non-classique de la lumière a de nombreuses utilisations potentielles pour le traitement et la transmission quantiques de l'information, deux domaines de la physique quantique actuellement en plein essor.

Nous avons tout d'abord mis en évidence les propriétés non-classiques de fluorescence d'une molécule unique. Avec un centre coloré du diamant, qui est un système émetteur dont les caractéristiques sont très similaires à celles d'une molécule unique, mais qui est en revanche parfaitement photostable, nous avons ensuite réalisé une expérience de distribution quantique de clé de cryptage utilisant des photons uniques. Nous avons réalisé un système complet, allant de l'étape physique de codage et de transmission des photons, jusqu'au traitement numérique des données permettant d'extraire la clé et d'en assurer la confidentialité. Nous poursuivons actuellement ce travail sur les sources de photons uniques d'une part par la réalisation d'expériences d'interférences à un photon, et d'autre part par l'étude des propriétés d'émission d'un autre centre coloré du diamant.

Depuis septembre 2003, j'ai débuté la conception d'une nouvelle expérience qui bénéficie d'un soutien par le programme *AC Nanosciences 2003*. L'objectif de ce nouveau projet est la préparation et la manipulation de l'état d'un spin électronique individuel existant dans le niveau fondamental d'un centre coloré du diamant. Cette expérience requiert l'application de champs hyperfréquences intenses permettant de contrôler de manière cohérente les transitions de spin. Afin d'augmenter la durée de cohérence des états de spins, des températures cryogéniques (4 K) sont également nécessaires. Nous allons ainsi mettre au point un système d'excitation hyperfréquence au sein même de l'échantillon, en combinant des technologies de lithographie et de dépôt polymère bien maîtrisées au LPQM. En parallèle, nous poursuivons la mise au point d'un microscope confocal pouvant fonctionner aux températures cryogéniques, afin d'effectuer la détection par voie optique de l'état de spin.

En parallèle à ces expériences sur les émetteurs individuels, nous nous sommes également intéressés aux propriétés de fluorescence et de génération de second harmonique de nanocristaux de molécules organiques. La poursuite de ces travaux vers une détection ultra-sensible limitée par le bruit de photon, d'un signal de second-harmonique de structures de plus en plus petites, ainsi que l'exaltation de la réponse non-linéaire par des nanostructures, sont soutenues depuis septembre 2004 par une AC Nanosciences.

Plan du mémoire

Je décris dans le **Chapitre 1** les expériences menées avec des molécules uniques de colorant à température ambiante. J'explique comment nous caractérisons le signal de fluorescence d'une molécule individuelle, puis comment il est possible de lui faire émettre des photons uniques "à la demande", en l'excitant par de brèves et intenses impulsions laser. Je montre ensuite que le bruit en intensité de la lumière de fluorescence détectée en provenance d'une telle source est

réduit par rapport à celui d'une source de lumière classique, ce qui correspond à une propriété spécifiquement quantique du faisceau lumineux ainsi généré. Enfin, je décris les perspectives ouvertes par ces systèmes ainsi que par le dispositif expérimental d'analyse de distribution temporelle des photons que nous avons mis au point pour mener à bien ce premier travail.

Dans le **Chapitre 2**, je décris l'expérience de distribution quantique de clé de cryptage que nous avons menée en plein air avec une source de photons uniques reposant cette fois sur la fluorescence d'un centre coloré unique dans le diamant. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration très étroite avec le groupe d'optique quantique dirigé par Philippe GRANGIER à l'Institut d'Optique. Je présente les perspectives offertes par la récente découverte d'un autre centre unique dont le spectre d'émission est très étroit, même à température ambiante. Les propriétés d'émission de ce nouveau centre coloré semblent encore mieux adaptées à son utilisation comme source de photons uniques pour la cryptographie quantique. Placé à une température cryogénique, il pourrait également s'avérer capable d'émettre des paquets d'onde *cohérents* à un photon, ce qui ouvrirait alors de nombreuses perspectives pour le traitement quantique de l'information.

Dans le **Chapitre 3**, je présente les autres sujets de recherche que j'ai abordés durant la période post-doctorale. Le principal travail a porté sur la détection de signaux de second harmonique provenant de nanostructures. Je détaille également une étude en cours sur les propriétés radiatives de molécules fluorescentes orientées dans un film ultra-mince de savon.

Je conclus finalement le mémoire en décrivant succinctement le principal axe de recherche que je souhaite développer pour les années à venir. Celui-ci porte sur la détection par voie optique d'un spin électronique individuel, et sa manipulation cohérente pour la réalisation de portes logiques quantiques ou de mémoires quantiques.

Les articles les plus significatifs sont reproduits dans le corps même du mémoire, tandis que les autres sont reproduits en annexe.

Chapitre 1

Propriétés de la lumière de fluorescence issue d'une molécule unique

Ce chapitre est consacré à la mise en évidence du caractère spécifiquement quantique de la lumière de fluorescence provenant d'une seule molécule de colorant. Nous étudierons les propriétés du rayonnement émis dans deux régimes : d'abord sous excitation laser continue, puis pour une excitation impulsionnelle conduisant à la réalisation d'une *source déclenchée de photons uniques*. Notons que ce type d'émetteur possède une grande efficacité quantique d'émission, pouvant être proche de l'unité. Cette caractéristique est nécessaire au bon fonctionnement de notre expérience.

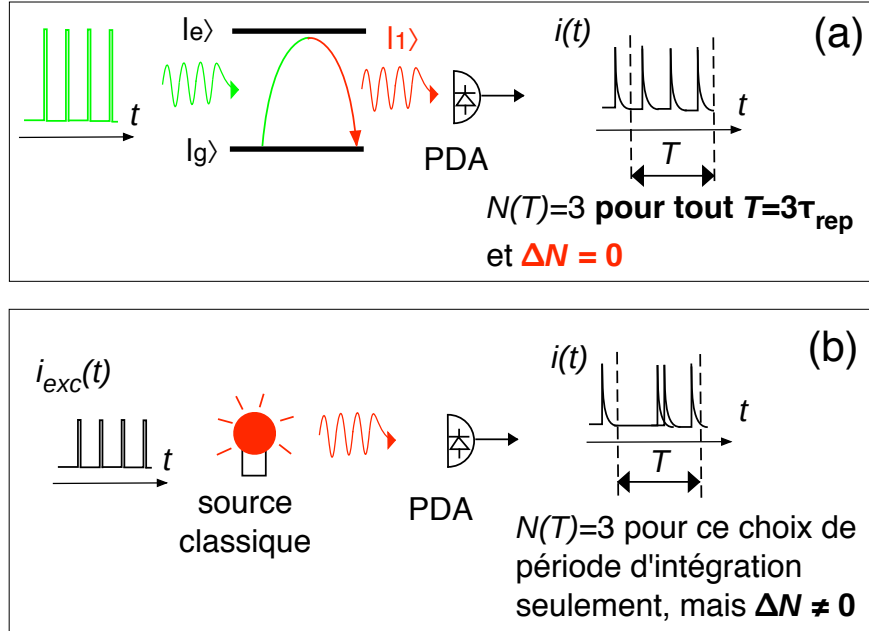


FIG. 1.1 – (a) Une source de photon unique parfaite reposant sur le contrôle de la fluorescence d'un émetteur quantique serait dépourvue de bruit d'intensité. En effet, le nombre de photons détectés par une photodiode à avalanche (PDA) parfaite pendant une durée T serait $N = T/\tau_{rep}$ quelque soit le choix de la durée T de la mesure; la déviation standard serait alors identiquement nulle $\Delta N \equiv 0$. (b) Au contraire, une source classique conduirait à des fluctuations poissonniennes du nombre de photons comptés pendant une même durée T , d'une mesure à l'autre.

Nous avons abordé la question de la source de photon unique déclenchée du point de vue de son bruit d’intensité. Une source idéale de photons uniques, synchrone de tops d’horloge, donnerait lieu à la détection d’un seul photon pour chaque impulsion d’excitation en supposant aussi le détecteur parfait. Quelque soit l’échantillon sélectionné parmi un ensemble de mesures de même durée d’observation T de cette source, le nombre $N(T)$ de photons qu’elle émet et que l’on suppose intégralement détectés serait toujours le même, comme cela est schématisé sur la figure 1.1 (a). Cela se traduit mathématiquement par le fait que la *déviati on standard*, représentative du bruit, est identiquement nulle $\Delta N \equiv \sqrt{\langle N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T^2} = 0$. Dans cette expression, $\langle \rangle_T$ doit être compris comme la valeur moyenne sur un ensemble de mesures ayant toutes la même durée T . À l’inverse, la lumière issue d’une source de lumière classique possède un bruit qui est limité par le bruit de photon. Plus précisément, pour le régime de comptage de photons considéré, la statistique de photodétections obéit alors à une loi de Poisson $\Delta N = \sqrt{\langle N \rangle_T}$.

L’étude expérimentale décrite ici a ainsi consisté à évaluer, du point de vue de la mesure du bruit en intensité, l’écart d’une source de photon unique déclenchée réelle par rapport à cette caractéristique idéale d’émission sans bruit. Nous décrivons tout d’abord le dispositif que nous avons construit pour détecter efficacement la fluorescence d’un émetteur individuel, puis nous expliquons comment son unicité est vérifiée. Nous présentons ensuite comment nous contrôlons temporellement l’émission des photons un par un. Enfin, nous montrons que la statistique du nombre de photons de fluorescence collectés en provenance de cette source de photon unique déclenchée présente effectivement un caractère non classique. Nous montrerons, qu’au-delà de la présentation élémentaire de l’émission de cette source, il est nécessaire de prendre en compte la dynamique interne de la molécule pour décrire précisément la distribution temporelle des photons émis.

1.1 Observation de la fluorescence de molécules uniques à température ambiante

1.1.1 Émetteurs uniques fluorescents

Les premières détections de molécules à l’échelle individuelle, réalisées indépendamment par Michel ORRIT [1] et W.E. MOERNER[2], ont ouvert un très vaste champ de nouvelles expériences et d’applications [3, 4, 5]. D’abord réalisées aux températures cryogéniques, les détections d’émetteurs fluorescents individuels ont ensuite été effectuées à température ambiante. Ainsi, des molécules uniques furent observées à température ambiante dès 1996 [6], puis ce fut le cas de centres colorés du diamant [7, 8, 9], et de nanocristaux semi-conducteurs CdSe [10, 11, 12]. Une autre famille de systèmes fluorescents individuels est constituée de boîtes quantiques individuelles dans des structures semiconductrices [13, 14, 15]. L’un des avantages de ces systèmes est de pouvoir être nanostructurés durant le processus de fabrication, permettant ainsi par exemple de coupler directement la fluorescence à la résonance d’une microcavité monomode [16, 17] avec un confinement du champ dans les trois directions de l’espace et un couplage de la lumière vers l’extérieur bien directionnel.

Pour notre part, le système que nous avons choisi d’étudier est constitué d’une molécule de colorant dans une matrice polymère.

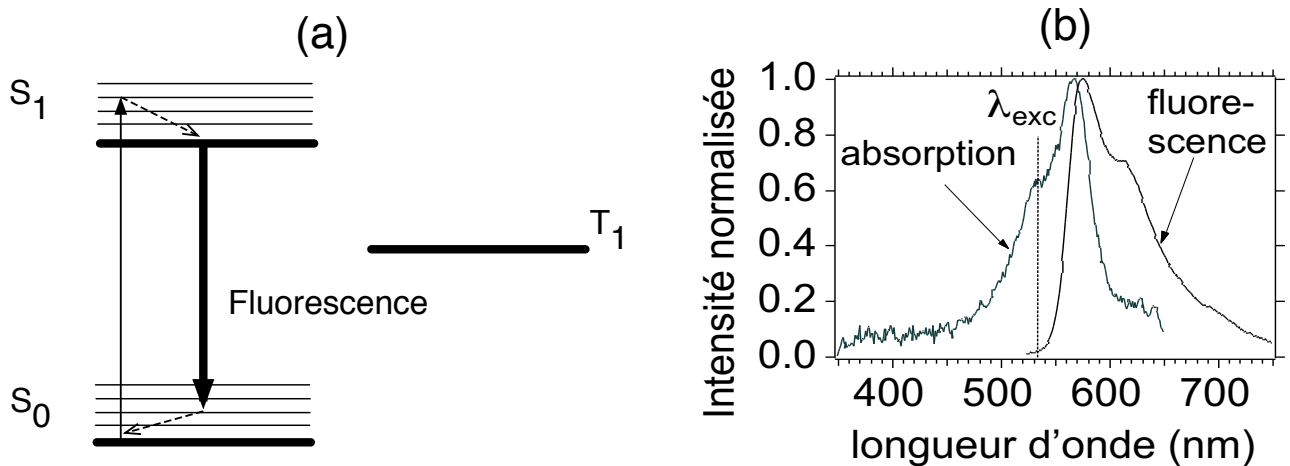


FIG. 1.2 – (a) Diagramme de JABLONSKI des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant. Les niveaux S_0 et S_1 correspondent à des états singulet de spin, tandis que le niveau T_1 est associé à une structure triplet. Nous avons représenté en traits plus fins les états vibrationnels excités de S_0 et S_1 . La *fluorescence* provient de la transition de l'état vibrationnel de plus basse énergie du niveau excité S_1 , vers un état vibrationnel quelconque du niveau fondamental S_0 . Les flèches en tirets représentent des désexcitations non radiatives. Enfin, la transition $T_1 \rightarrow S_0$ donne lieu au phénomène de *phosphorescence*. (b) Spectres de fluorescence et d'absorption de la molécule de carbocyanine ($DiIC_{18}$), principalement utilisée pour les expériences décrites dans ce chapitre. Le décalage vers le rouge du spectre de fluorescence de la molécule par rapport à son spectre d'absorption, communément appelé *décalage de STOKES*, se comprend aisément à partir de la figure (a).

1.1.2 Système des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant

Les propriétés d'absorption et d'émission des molécules de colorant peuvent être interprétées schématiquement à l'aide de la représentation des niveaux d'énergie électronique introduite par JABLONSKI [18, 19] (figure 1.2(a)). Trois types de niveaux sont mis en jeu : deux niveaux singulets de spin S_0 et S_1 et un niveau triplet T_1 . La *fluorescence* provient de transitions entre les niveaux singulets. Il arrive que la molécule change d'état de spin alors qu'elle se trouve dans l'état excité S_1 . Elle passe alors dans le niveau triplet T_1 , situé à une énergie plus faible. On dit qu'il s'est produit un *croisement inter-système*. La transition $T_1 \rightarrow S_0$ étant interdite, la molécule reste alors dans ce niveau "piège" pendant une durée grande devant la durée de vie du niveau excité S_1 ; le niveau triplet est ainsi métastable. Le retour de T_1 vers le niveau fondamental S_0 se fait par l'émission d'un photon de *phosphorescence* à des longueurs d'onde que nous ne détectons pas.

Sur la figure 1.2(a), nous avons également représenté, en traits plus fins, les sous-niveaux d'énergie plus élevée qui sont ceux des états vibrationnels de la molécule. Le laser d'excitation, continu ou impulsif, porte la molécule dans l'un des états vibrationnels excités du niveau S_1 . Celle-ci se désexcite ensuite de façon *non radiative* vers l'état vibrationnel de plus basse énergie. Dans notre cas où la molécule est insérée dans une matrice solide, ce processus de relaxation se déroule à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, très courte devant la durée de vie radiative de la transition dipolaire $S_1 \rightarrow S_0$ considérée, laquelle est typiquement de l'ordre de quelques nanosecondes. Si l'on fait abstraction du croisement inter-système, on peut ainsi simplifier le diagramme des niveaux d'énergie de la molécule par un simple schéma à

quatre niveaux, comme nous l'avons représenté sur la figure 1.5. C'est cette même simplification qui permet d'expliquer pourquoi les molécules de colorant dans un liquide ou dans une matrice de type sol-gel, peuvent servir de milieu amplificateur laser.

1.1.3 Excitation et détection de la fluorescence

La détection d'un émetteur unique fluorescent à température ambiante tire profit du décalage vers le rouge du spectre de fluorescence par rapport au spectre d'absorption ("décalage Stokes") tel qu'il apparaît sur la figure 1.2(b). Grâce à ce décalage, il est en effet possible d'exciter de manière efficace la fluorescence à une longueur d'onde λ_{exc} qui ne chevauche que très peu le spectre de fluorescence. La lumière émise par la molécule est ensuite séparée spectralement de la lumière de pompage à l'aide d'un simple filtre ne laissant passer que les longueurs d'onde plus grandes que λ_{exc} .

De simples ordres de grandeur permettent d'évaluer le rapport signal à bruit pour la détection à température ambiante de la fluorescence d'une molécule unique, lorsque celle-ci est insérée dans une matrice solide [20]

$$\frac{S}{\text{Bruit}} = \frac{(\eta_{\text{tot}}\phi_F\sigma_p P_0 T)/(Ah\nu)}{\sqrt{(\eta_{\text{tot}}\phi_F\sigma_p P_0 T)/(Ah\nu) + C_b P_0 \tau + N_d T}}, \quad (1.1)$$

où S représente le nombre de coups de photodétection dus à la fluorescence d'une seule molécule pendant une durée d'intégration T , ϕ_F représente l'efficacité quantique de la molécule, σ_p est la section efficace d'absorption à résonance, P_0 la puissance d'excitation laser, A l'aire de la tache de focalisation, $h\nu$ l'énergie des photons de pompe, N_d le nombre de coups d'obscurité des détecteurs par unité de temps. Enfin, C_b est le nombre de coups d'obscurité par seconde dû au fond de fluorescence, par unité de puissance d'excitation, et η_{tot} est l'efficacité totale de collection et de détection des photons émis, prenant en compte l'efficacité quantique des photodétecteurs.

Les trois termes qui s'ajoutent au dénominateur de la relation (1.1) sous la racine carrée sont associés respectivement, au bruit de grenaille de la lumière de fluorescence, à celui du fond de fluorescence dû à la matrice hôte et enfin aux coups d'obscurité des détecteurs. D'après cette relation, on constate que le rapport S/Bruit est d'autant plus grand que l'efficacité quantique de l'émetteur et sa section efficace d'absorption sont grandes, et que l'aire du spot d'excitation est petite. Si l'on prend les ordres de grandeurs propres à notre expérience : $A \approx 10^{-9} \text{ cm}^2$, $\eta_{\text{tot}} \approx 0.05$, $\phi_F \approx 0.8$, $P_0 \approx 100 \text{ } \mu\text{W}$ à $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ (ce qui fait $h\nu \approx 3.9 \times 10^{-19} \text{ J}$), $\sigma_p \approx 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (valeur de la section efficace d'absorption pour le terryène, d'après la réf.[21]), une contribution du fond de fluorescence¹ de 1/30^e de celle du nombre de coups de fluorescence et finalement $N_d = 100 \text{ coups/s}$ (photodiode à avalanche au silicium en régime de comptage de photons), alors, pour $T = 20 \text{ ms}$: $S/\text{Bruit} \approx 100$. Cette valeur est très voisine du bruit de photon associé au signal de fluorescence, puisque le fond et les coups d'obscurité des détecteurs n'ont qu'une faible contribution aux échelles de temps considérées de l'ordre de la vingtaine de millisecondes.

On voit qu'il est aisé de détecter une molécule individuelle même à température ambiante. On notera également que toute modification de la statistique du bruit de cette source sera aussi aisément détectable, comme nous le ferons par la suite.

¹Dans ce fond, on prend en compte également la diffusion RAYLEIGH de la lumière de pompage due à la matrice solide.

1.1 Observation de la fluorescence de molécules uniques à température ambiante

Microscope confocal à balayage

Pour exciter et collecter efficacement la fluorescence d'une molécule unique, nous avons construit un *microscope confocal*, en commençant par faire l'aménagement complet d'une salle d'expérience réhabilitée à cette occasion. Nous fûmes aidés à ce stade de démarrage de l'expérience par Riad HAÏDAR, alors élève de 3^e année à SUP'OPTIQUE, dont j'ai encadré le projet de fin d'étude puis le stage de DEA. Le dispositif, représenté sur la figure 1.3, repose sur l'utilisation

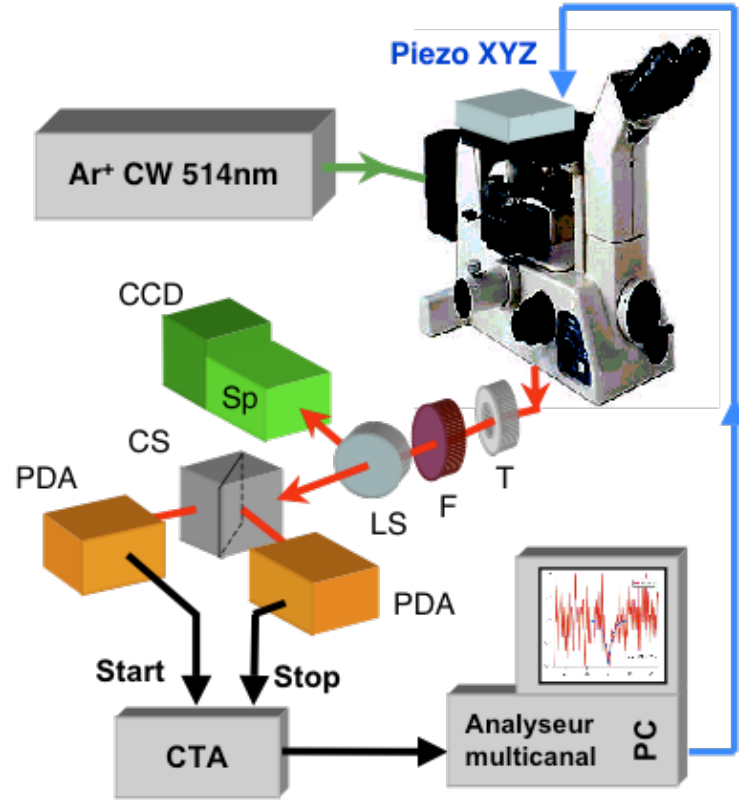


FIG. 1.3 – Schéma de l'expérience en régime d'excitation continue avec le laser argon à la longueur d'onde $\lambda_p=514.5$ nm. Piezo XYZ : platine de translation 3-D piézoélectrique; T : diaphragme (diamètre 30-50 μm) assurant la "confocalité" de la détection optique; F : filtre réjecteur de type "Notch" centré sur λ_p , ou filtre passe-haut pour $\lambda > \lambda_p$; LS : lame séparatrice; CS : cube séparateur 50/50 insensible à l'état de polarisation de la lumière; PDA : photodiode à avalanche en régime de comptage de photons; CTA : convertisseur temps-amplitude; Sp : spectrographe imageur utilisant un réseau concave; CCD : matrice CCD silicium de 1024×128 pixels, refroidie à une température voisine de -60°C .

d'un microscope commercial en configuration inversée. La fluorescence de l'échantillon est excitée continûment à l'aide d'un laser argon ($\lambda = 514.5$ nm) dont le faisceau, après épuration dans une fibre optique monomode, est injecté dans le microscope. Ce faisceau est réfléchi par un miroir dichroïque incliné à 45° , avant d'être focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique². La fluorescence d'une zone de l'échantillon d'une taille d'environ $10 \times 10 \mu\text{m}$ est explorée en déplaçant pas à pas ce dernier à l'aide d'une platine piézoélectrique laquelle peut assurer un déplacement dans les trois

²Objectif $\times 60$ ou $\times 100$, ayant respectivement une ouverture numérique $\text{ON}=1.3$ et $\text{ON}=1.4$.

directions de l’espace avec une résolution nanométrique³.

Les photons de fluorescence sont collectés par le même objectif de microscope qui en forme un faisceau parallèle. Ce faisceau est focalisé dans un diaphragme qui assure la “confocalité” de la détection optique. Cette configuration permet de sélectionner la lumière qui ne provient que d’un volume de l’échantillon de l’ordre de $1\ \mu\text{m}^3$, réduisant ainsi, par rapport à une observation en microscopie classique, la lumière parasite due à la fluorescence du substrat illuminé par le faisceau d’excitation laser. Le faisceau est ensuite collimaté, filtré spectralement, puis focalisé sur des photodiodes à avalanche au silicium fonctionnant en régime de comptage de photons. Ces dernières sont reliées à une chaîne de comptage et toute l’électronique de balayage et de comptage est pilotée par un ordinateur. L’électronique de ces systèmes a été réalisée par André CLOUQUEUR, ingénieur électronicien au LPQM, qui a joué un rôle fondamental dans la mise en place de toutes nos expériences.

Pour certaines expériences, nous avons également eu besoin d’analyser spectralement la lumière de fluorescence. Pour cela, nous avons construit un spectrographe imageur constitué d’un réseau concave qui produit l’image du spectre sur une matrice CCD au silicium pouvant être refroidie à une température de -60°C afin de diminuer le bruit du capteur.

Molécule unique dans un film mince polymère transparent

Pour nos expériences, nous avons choisi d’incorporer les molécules fluorescentes dans un film mince de polymère. Précisons qu’à cette époque, les molécules uniques étaient étudiées à température ambiante essentiellement dans des matrices hôtes cristallines sensées apporter une meilleure photostabilité. Ainsi, le système terrylène dans la matrice hôte de *p*-terphenyl présente notamment une excellente photostabilité [22]. La matrice hôte est cependant à l’origine d’un bruit de fond bien plus important que celui venant des films minces polymères.

Notre premier résultat fut de montrer qu’il était possible d’immobiliser des molécules bien séparées spatialement les unes des autres, avec une densité surfacique de l’ordre d’une molécule par $10\ \mu\text{m}^2$, au sein d’une mince couche polymère transparente d’épaisseur $\approx 30\ \text{nm}$ déposée sur une simple lamelle de verre couvre-objet de microscope [23].

De tels échantillons nous ont permis de gagner près d’un ordre de grandeur sur le rapport signal à fond en recourant au mince film polymère comme système hôte au lieu des microcristaux. On obtient ainsi typiquement un rapport signal à fond de 30. Notons enfin que la synthèse des échantillons peut être intégralement réalisée avec les moyens techniques dont dispose le LPQM, ce qui assure une grande flexibilité à nos expériences : tests de différents colorants, de différentes matrices polymères...

1.2 Unicité de l’émetteur et dégroupement de photon

La caractérisation de l’unicité de l’émetteur est effectuée grâce à la mesure des corrélations temporelles de l’intensité de fluorescence $I(t)$, correspondant au nombre de photons détectés par seconde à l’instant t . Si l’émetteur est un objet quantique individuel, il ne peut en effet fluorescer qu’en émettant un seul photon à la fois [24]. Si l’on construit l’histogramme des retards entre deux photons consécutivement détectés en provenance de l’émetteur, il apparaît alors un “trou” dans la distribution des coïncidences aux temps “courts” dû au fait que deux photons émis à la suite l’un de l’autre sont au moins séparés d’une durée de l’ordre de la

³Cette platine est asservie dynamiquement en position par l’intermédiaire de jauges de contrainte.

1.3 Reproduction de l'article paru à l'issue de l'étude précédente

durée de vie de l'état excité de l'émetteur⁴. Ce phénomène de *dégrouperement de photons* a été l'une des premières propriétés non-classiques de la lumière mise en évidence en utilisant un jet atomique d'intensité très faible [25]. Depuis, cet effet a été observé avec de très nombreux types d'émetteurs autres que les atomes : ions piégés [26], molécules isolées [21, 23], centres colorés dans le diamant [9, 8], boîtes quantiques de semiconducteur [11, 27]...

En pratique, chaque photodétection est suivie d'un temps mort d'une durée d'environ 30 ns nécessaire à la repolarisation de la jonction détectrice dans la photodiode à avalanche. Ainsi, pour mesurer les corrélations d'intensité aux retards courts, il est nécessaire d'utiliser deux détecteurs. Dans la configuration dite Hanbury Brown & Twiss, où les deux détecteurs sont placés de part et d'autre d'un cube séparateur insensible à la polarisation, on peut alors s'affranchir de ce phénomène de temps mort et accéder à des retards proches de zéro entre deux photodétections consécutives. Les deux photodiodes produisant une impulsion de tension à chaque photodétection, sont reliées à un convertisseur temps-amplitude (CTA) dont la sortie alimente un analyseur multicanal. Ce système trace "en temps réel" l'histogramme des intervalles de temps entre deux photons consécutivement détectés sur l'un puis l'autre des deux détecteurs. Sous certaines conditions de validité [28], cet histogramme est directement relié, via une normalisation adéquate [9], à la fonction d'autocorrélation en intensité définie par
$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}.$$

L'absence de coïncidence à l'intervalle de temps nul qui apparaît sur la figure 1.4 constitue une preuve directe que l'on détecte bien la fluorescence provenant d'un seul émetteur quantique, en l'occurrence ici une molécule unique de colorant.

Remarquons pour finir que l'observation de cet effet de dégroupement de photons requiert l'immobilisation du centre émetteur. Pour des expériences réalisées avec des molécules en solution [30], cet effet spécifiquement quantique est masqué par un excès de bruit dû aux fluctuations du nombre de molécules dans la zone d'interaction avec le faisceau laser d'excitation.

1.3 Reproduction de l'article paru à l'issue de l'étude précédente

□ "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film"

F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman, and J.-F. Roch
Opt. Lett. **26**,1504 (2001).

⁴Dans le cas des systèmes à grande efficacité quantique étudiés ici, cette durée de vie est proche de la durée de vie radiative et de l'ordre de la nanoseconde ou dizaine de nanosecondes.

Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film

François Treussart, André Clouqueur, Carl Grossman,* and Jean-François Roch

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Centre National de la Recherche Scientifique Unité Mixte de Recherche 8537, École Normale Supérieure de Cachan, 61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France

Received March 23, 2001

We used scanning confocal microscopy to study the fluorescence from a single terrylene molecule embedded in a thin polymer film of polymethyl methacrylate, at room temperature, with a high signal-to-background ratio. The photon-pair correlation function $g^{(2)}(\tau)$ exhibits perfect photon antibunching at $\tau = 0$ and a limit of 1.3, compatible with bunching associated with the molecular triplet state. Application of this molecular system to a triggered single-photon source based on single-molecule fluorescence is investigated. © 2001 Optical Society of America

OCIS codes: 270.5290, 180.1790.

The generation of triggered single-photon states is of fundamental interest in quantum optics and recently emerged as an application of single-photon emitters for quantum cryptography. For example, perfect security can be realized if each bit of information is coded on a single photon.^{1,2} Different schemes have been proposed as sources of single photons that can be synchronized to an external clock. In the pioneering proposal by Imamoglu and Yamamoto³ and the subsequent experiments by Kim *et al.*,⁴ a Coulomb blockade of electron and hole tunneling in a LED was used to regulate the flux of electrons at the level of a single electron. In the work by Brunel *et al.*,⁵ a single molecule was prepared in its excited state by use of an adiabatic passage. There was, nevertheless, a nonzero probability that more than one fluorescent photon would be emitted per excited-state preparation. Moreover, these experiments were complicated by the cryogenic environment that was required. The scheme reported by de Martini *et al.*⁶ relied on pulsed excitation of a molecule in a planar microcavity at room temperature. For a sufficiently short, intense pulse, a single photon of fluorescence is emitted that is synchronized with the pulse. Kitson *et al.*⁷ carried out similar experiments but reported that true single-photon emission is limited by photobleaching and Brownian motion of the molecules in and out of the excitation volume. Despite the limits set by photobleaching, Fleury *et al.*⁸ and Lounis and Moerner⁹ recently observed antibunching in the fluorescence of a remarkably photostable system made from terrylene molecules embedded in the crystalline host of para-terphenyl. These observations prove that these researchers collected the fluorescence of a single quantum emitter. Several other systems that exhibit higher photostability also revealed antibunching, as reported for nitrogen-vacancy color centers in diamond,^{10,11} CdSe–ZnS nanocrystals,¹² and semiconductor quantum dots.^{13,14}

In our experiment the dye (terrylene) molecules are embedded in a highly transparent polymer film. We make very thin films of doped polymethyl methacrylate (PMMA, approximately 10 nm thick) by spin coating onto a cover-glass plate a solution of terrylene powder and PMMA in chlorobenzene (1.2% weight

concentration of PMMA and $\ll 1$ mg of dye per 100 ml). The fluorescence of the sample, recorded with the confocal optical microscope described below, indicates a density of approximately one emitter/ μm^2 .

The experimental setup is depicted in Fig. 1. We use the 514-nm line of a cw argon-ion laser to excite the molecule. After it is spatially filtered through a single-mode fiber, the laser beam is linearly polarized and sent to an inverted microscope with a dichroic mirror. The reflected beam enters a high-N.A. oil-immersion objective and is focused onto the sample. The sample is positioned in the focal plane with an *xyz* piezoelectric translation stage. The fluorescence is collected by the same objective and focused into a 30- μm -diameter pinhole. The residual backreflected

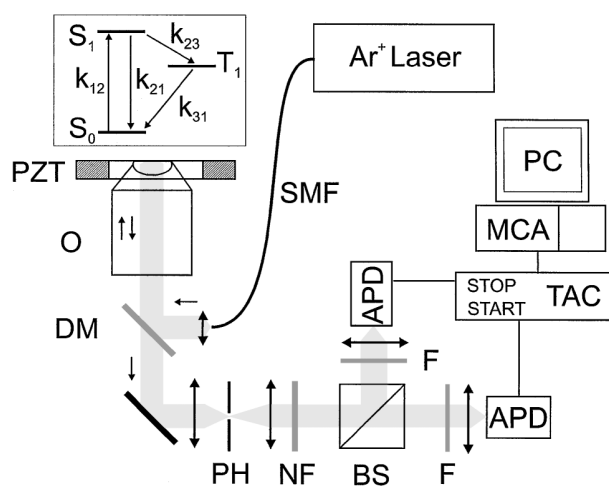


Fig. 1. Hanbury-Brown-Twiss-type setup for $g^{(2)}$ measurement with our scanning confocal microscope. PZT, *xyz* piezoelectric translation stage (PiezoJena); SMF, single-mode fiber; DM, dichroic mirror; O, microscope objective (Nikon, 60 $\times$; N.A., 1.4); PH, pinhole ($\phi = 30 \mu\text{m}$); NF, holographic notch filter; BS, nonpolarizing beam splitter; Fs, short-pass glass filters (3-mm-thick Schott KG 4); APDs, single-photon-counting avalanche photodiodes (EG&G SPCM-AQR15); TAC, time-amplitude converter; MCA, multichannel analyzer. The FWHM lateral resolution of the confocal microscope is 320 nm. Inset, three-level model of the molecular response.

excitation light is removed with a 514-nm holographic notch filter. The fluorescence is directed into a Hanbury-Brown-Twiss setup consisting of two identical single-photon-counting avalanche photodiodes with a 50–50 nonpolarizing beam splitter. A glass short-pass filter placed in front of each detector suppresses optical cross talk between the detectors.¹⁰ The time interval between two consecutively detected photons is converted into a voltage with the widely used start–stop protocol by use of a time–amplitude converter set on a full scale of 100 ns. This voltage feeds a multichannel analyzer that builds the time-interval histogram, $c(\tau)$. The width of each channel is $\delta t = 0.19$ ns. In the case of the short interphoton times considered here, Fleury *et al.*⁸ proved experimentally that a very good approximation of $g^{(2)}(\tau)$ comes directly from the coincidence counts $c(\tau)$, as predicted by Reynaud¹⁵ for relatively low detection efficiency and therefore low counting rate.

We first investigated the photostability of terrylene embedded in the polymer host under flowing nitrogen as compared with its photostability in an air environment. A number of studies reported a decrease of the photobleaching rate under oxygen depletion,^{16,17} and we observed the same effect. All the experiments described below were therefore carried out in a nitrogen atmosphere. For most molecules in our samples, we observed blinking of the fluorescence intensity versus time. Under an excitation intensity of approximately $I_{\text{pump}} = 2$ kW/cm², the blinking time period typically ranged from 2 ms to a few seconds, although approximately 10% of the molecules showed stable fluorescence on the integration time scale of 2 ms. Of this sample, one out of ten molecules fluoresced for more than 15 min, and the maximum was 30 min.

Figure 2 shows a coincidence count [$c(\tau)$] histogram from an isolated emitter exhibiting a dip at $\tau = 0$. This plot has two scale representations: The right-hand side is the raw coincidence count for an integration interval $T = 100.4$ s, and the left-hand scale is the corresponding normalized count, $C_N(\tau) \equiv c(\tau)/(r_1 r_2 \delta t T)$. This is the raw coincidence count normalized to the coincidence counts of a Poissonian source with counting rates $r_1 = 38 \times 10^3$ counts/s and $r_2 = 31 \times 10^3$ counts/s on each detector,¹⁰ for the same integration interval T . The measured signal-to-background ratio of our experiment ranges from 15 to 20, so the probability that a photon from the background triggers a coincidence with a photon from the molecule (or from the background) is very low. It follows that $C_N(\tau)$ can be taken directly as the correlation function $g^{(2)}(\tau)$. Notice that $g^{(2)}(\tau)$ is almost equal to 0 (its minimum is 0.09) at $\tau = 0$: Two fluorescence photons cannot be detected within an arbitrarily short time interval. This antibunching in the fluorescence of the emitter is due to the finite radiative lifetime of the molecular dipole and is therefore clear proof that we observed the emission of a single molecule.

We model the molecular response with a three-level system (singlet fundamental S_0 , excited level S_1 , and triplet state T_1) and calculate the dynamics with a set of rate equations on the populations of these levels.¹⁸ The relevant transition rates between energy

levels are written on the level diagram (see the inset in Fig. 1). It can be shown¹⁵ that $g^{(2)}(\tau)$ is proportional to the population of excited level S_1 at time τ if the molecule is in the ground state at $\tau = 0$. So, on the time scale of a valid start–stop sequence (100 ps to 100 ns), $g^{(2)}(\tau) \approx a[1 - \exp(-\alpha|\tau|)]$, with $\alpha \equiv k_{21} + k_{12}$, $k_{12} \equiv \sigma I_{\text{pump}}/h\nu_{\text{pump}}$; σ is the absorption cross section of the molecule. For slow intersystem crossing (i.e., k_{23} , $k_{31} \ll k_{12}$, k_{21}), amplitude $a \approx 1 + k_{23}k_{12}/[k_{31}(k_{12} + k_{21})]$. In the absence of intersystem crossing ($k_{23} = 0$), $a = 1$, whereas $a > 1$ when $k_{23} \neq 0$. Values of a larger than 1 are due to bunching¹⁹ in the fluorescence of the molecule; this bunching is visible on a time scale that is too long to be reached with the start–stop method.

Figure 2 shows a fit by use of the $g^{(2)}$ function above, with $\alpha = 3.2 \pm 0.2 \times 10^8$ s^{−1} and $a = 1.28 \pm 0.01$. The rate α corresponds to a decay time $\tau_0 = 3.1 \pm 0.2$ ns. With the low excitation intensity used here (2 kW/cm²), this decay time is equal to $1/k_{21}$, which is the fluorescence lifetime of the molecule. We observed a wide distribution of these lifetimes among the sample of molecules studied. This distribution is consistent with the observations of Macklin *et al.*,²⁰ who explain it as the consequence of boundary conditions of the dielectric interface on the density of electromagnetic modes. A previously reported value⁹ of 3.8 ns is within this observed distribution.

One can also infer a rough estimate of k_{23}/k_{31} from the $g^{(2)}$ measurement and the absorbing cross section $\sigma \approx 5 \times 10^{-17}$ cm² for terrylene measured by Fleury *et al.*⁸ One can then extract from our measurement of a the value $k_{23}/k_{31} \approx 520$.

We also monitored the total fluorescence counting rate $r = r_1 + r_2$ versus pumping intensity I_{pump} , as shown in Fig. 3. We observed large fluctuations of r and, finally, bleaching of the molecule. For a slow intersystem crossing rate, the three-level model gives a fluorescence emission rate $F(I_{\text{pump}}) = \eta_Q[k_{21}/(k_{21}/k_{12} + k_{23}/k_{31} + 1)]$, where η_Q is the quantum yield of the molecule. The counting rate is then $r(I_{\text{pump}}) = \eta_{\text{det}} F \times (I_{\text{pump}})$, where η_{det} is the overall detection efficiency. With the measured value of k_{23}/k_{31} reported above, this function does not fit our data unless a dependence of k_{31} on I_{pump} of the form $k_{31} = k_{31}^0(1 + \beta I_{\text{pump}})$ is considered. This effect has been observed for terrylene in para-terphenyl and attributed to the pumping of

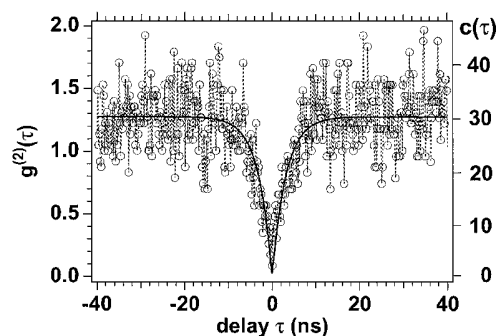


Fig. 2. Raw coincidence counts $c(\tau)$ integrated over $T = 100.4$ s (right-hand scale) and $g^{(2)}(\tau)$ (left-hand scale), showing antibunching in the fluorescence of a single terrylene molecule embedded in a thin film of PMMA.

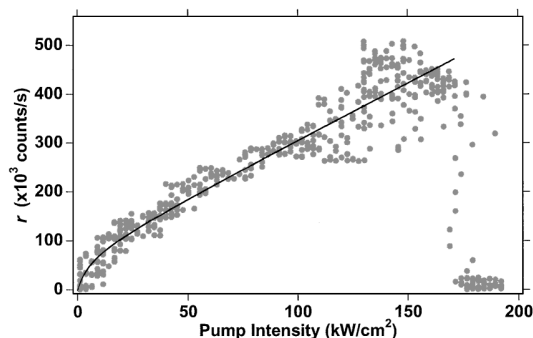


Fig. 3. Total counting rate, $r = r_1 + r_2$, for a single emitting terrylene molecule in PMMA versus excitation intensity. Solid curve, fit of r versus pumping intensity, according to the three-level model expression with an intensity-dependent triplet lifetime.

higher-energy triplet states from the lower triplet state associated with accelerated reverse intersystem crossing.⁸ With such a dependence, our data are well fitted with $\beta \approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$ and $\eta_{\text{det}} \times \eta_Q = 0.17$. Assuming that $\eta_Q \approx 1$, we note that the value of η_{det} is consistent with an estimate of the detection efficiency for an emitting dipole that is mostly parallel to the interface and with the quantum efficiency of the detectors. Note that a value of σ that is larger or smaller by an order of magnitude gives a detection efficiency far from this estimate.

In conclusion, we have observed very clear antibunching behavior from a single molecule embedded in a polymer host system at room temperature, because of a very high signal-to-background ratio ($S/B \approx 15\text{--}20$). One advantage of using PMMA as a host is that it gives one the ability to study other dyes. We made similar measurements of samples containing 1, 1'-dioctadecyl-3, 3', 3'-teramethylindocarbocyanine (DiIC₁₈) embedded in a thin PMMA film, proving that terrylene is not unique in terms of having sufficient photostability. Another advantage of using PMMA is fabrication flexibility, especially thickness control and the capacity for hybrid structures. For example, we can still improve the detection efficiency simply by covering the sample with a silver layer. If this mirror is placed at a distance of approximately $\lambda/4n$ (n is the refractive index of PMMA) from the active film, the total intensity collected from the fluorescence of the molecule is then optimized. This optimization results both from the enhancement of the fluorescence in the presence of the mirror, as demonstrated by Drexhage,²¹ and from the change in the angular emission pattern, which is directed solely toward the objective. We performed preliminary experiments that should allow us to achieve detection efficiency high enough that we can observe sub-Poissonian statistics in the fluorescence of a single molecule under pulsed excitation.

This work was partly supported by a France Telecom R&D grant, the Fulbright Visiting Scholar

Program, and the Commission Franco-Américaine d'Échanges Universitaires et Culturels. We are indebted to R. Haïdar, R. Pansu, and V. Le Floch for their advice and contributions in building the experimental setup. This work was completed thanks to excellent technical support from J.-P. Madrangé, T. Clouqueur, and C. Ollier. We thank P. Tamarat and M. Orrit for providing us with terrylene-doped *p*-terphenyl crystals and C. Westbrook for the loan of the multichannel analyzer. F. Treussart's e-mail address is treussart@physique.ens.cachan.fr.

*Permanent address, Department of Physics and Astronomy, Swarthmore College, Swarthmore, Pennsylvania 19081.

References

1. G. Brassard, N. Lütkenhaus, T. Mor, and B. Sanders, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1330 (2000).
2. R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. A* **62**, 063817 (2000).
3. A. Imamoğlu and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 210 (1994).
4. J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto, *Nature* **397**, 500 (1999).
5. C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat, and M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2722 (1999).
6. F. de Martini, G. Di Giuseppe, and M. Marrocco, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 900 (1996).
7. S. C. Kitson, P. Jonsson, J. G. Rarity, and P. R. Tapster, *Phys. Rev. A* **58**, 620 (1998).
8. L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofeln, B. Hecht, and U. Wild, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1184 (2000).
9. B. Lounis and W. E. Moerner, *Nature* **407**, 491 (2000).
10. R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000).
11. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
12. P. Michler, A. Imamoğlu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, *Nature* **406**, 968 (2000).
13. P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoğlu, *Science* **290**, 2282 (2000).
14. C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502 (2001).
15. S. Reynaud, *Ann. Phys. (Paris)* **8**, 315 (1983).
16. See, for example, K. D. Weston, P. J. Carson, J. A. DeAro, and S. K. Buratto, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 58 (1999).
17. D. A. Vanden Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, and P. F. Barbara, *Science* **277**, 1074 (1997).
18. At room temperature, the coherence terms in the optical Bloch equations vanish and these equations reduce to rate equations that can be solved analytically [see, for example, B. de Bartolo, *Optical Interactions in Solids* (Wiley, New York, 1968)].
19. J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **98**, 850 (1993).
20. J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Science* **272**, 255 (1996).
21. K. H. Drexhage, in *Progress in Optics*, E. Wolf, ed. (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. XII, pp. 165–232.

1.4 Source de photons uniques déclenchée

1.4.1 Principe de la génération de photons un par un

Afin de déclencher l'émission des photons un par un, on réalise une excitation impulsionnelle selon le principe proposé et mis en œuvre pour la première fois par F. DE MARTINI [31]. Comme indiqué sur la figure 1.5, une impulsion suffisamment énergétique porte la molécule dans son état excité. Par désexcitation radiative, elle émet un seul photon de fluorescence, “synchrone” de l'impulsion d'excitation avec une gigue de l'ordre de la durée de vie du niveau excité.

Afin qu'un photon unique puisse être produit à chaque impulsion d'excitation, il faut d'abord que ces dernières soient séparées temporellement les unes des autres d'une période beaucoup plus grande que la durée de vie de l'état excité. Cette condition permet de garantir que le système moléculaire est bien revenu dans son état fondamental avant l'application de l'impulsion suivante. Dans notre cas, la cadence du laser est choisie égale à 8 ou 2 MHz suivant l'électronique utilisée. Dans ces deux cas, le taux de désexcitation radiative $1/\tau_0 \approx 500$ MHz est très grand devant cette cadence d'excitation.

Afin d'assurer en outre qu'un deuxième photon ne soit pas émis pour la même impulsion d'excitation, il est nécessaire que le système moléculaire soit encore dans son état excité avant la fin de l'impulsion [32]. Ainsi, il lui est impossible de réabsorber la lumière de pompe pour réémettre un deuxième photon. Cette condition est d'autant mieux réalisée que l'impulsion est d'une durée δt très courte devant la durée de vie τ_0 de l'état excité. Dans notre expérience, nous avons utilisé des impulsions femtosecondes ($\delta t \approx 150$ fs), la durée de vie de l'état excité de la molécule de colorant étant $\tau_0 \approx 2$ ns. La probabilité que le photon soit émis avant la fin de l'impulsion est ainsi inférieure à $1 - \exp(-\delta t/\tau) \approx 7 \times 10^{-5}$, valeur très petite devant l'unité. La molécule est donc encore dans son état excité, avec une probabilité très grande, à la fin de l'impulsion.

Notons qu'un autre schéma d'excitation, reposant sur une préparation adiabatique dans l'état excité d'une molécule individuelle à basse température, a été mis en œuvre dans l'équipe de Michel ORRIT [33]. Ce schéma, correspondant à une manipulation cohérente des niveaux de la molécule, est directement transposable à des atomes [34, 35].

1.4.2 Dispositif expérimental

Le dispositif d'excitation et détection en régime impulsionnel, représenté sur la figure 1.6, fut monté avec l'aide de Romain ALLÉAUME, dont j'ai co-encadré la thèse avec Jean-François ROCH. Nous avons remplacé le laser argon continu du montage de la figure 1.3 par une source laser femtoseconde, accordable en longueur d'onde (laser saphir dopé titane) et pompée par diodes. La cadence de ce laser, initialement à 82 MHz, est réduite à une valeur de de 8,4 ou 2 MHz, selon nos besoins et l'électronique utilisée, à l'aide d'un sélecteur d'impulsion. Le faisceau infrarouge produit par ce laser à une longueur d'onde de 1028 ou 1064 nm, est ensuite doublé en fréquence par un cristal non-linéaire $\chi^{(2)}$ de LiIO_3 (épaisseur 2 mm) avant d'être focalisé sur l'échantillon.

Les corrélations temporelles entre les photons détectés sont ensuite enregistrées à l'aide de deux dispositifs. Le premier est identique à celui utilisé dans le régime d'excitation continue (convertisseur temps-amplitude et analyseur multi-canal), tandis que le second (TIA=“Time Interval Analyser”) correspond à une carte d'acquisition permettant d'enregistrer tous les instants de détections de photons sur les deux photodiodes à avalanche, avec une très grande résolution temporelle de l'ordre de 75 ps.

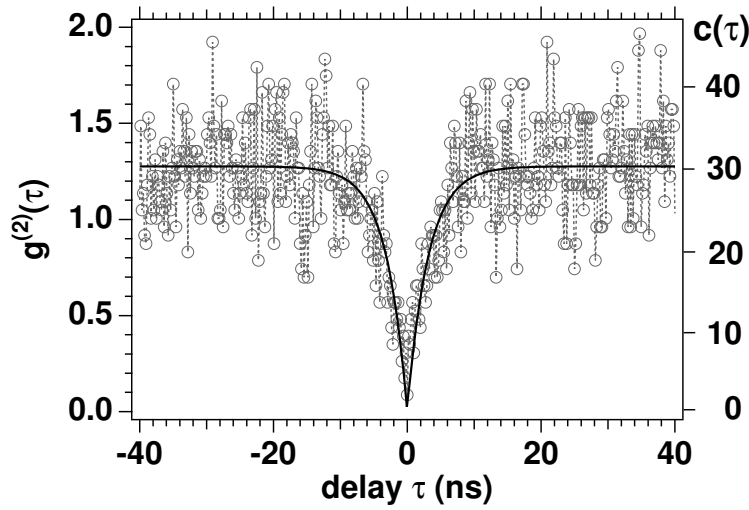


FIG. 1.4 – (—○—) Fonction d'autocorrélation en intensité $g^{(2)}(\tau)$ obtenue pour une molécule de terrylène dans un film mince de polymère [23]. Les valeurs de $g^{(2)}(\tau)$ sont directement déduites du nombre de coïncidences $c(\tau)$ (échelle de droite) enregistrée pendant la durée de l'expérience. Temps d'intégration : 100.4 s. On observe le “dégrouperment de photons” correspondant à l'absence de coïncidences au retard $\tau = 0$, qui est caractéristique de l'unicité de l'émetteur. Le fait que pour $|\tau| \geq 40$ ns, la fonction d'autocorrélation prenne une valeur supérieure à l'unité, valeur correspondant à ce que donnerait un flux de photons poissonnien, est dû au passage de la molécule par le niveau triplet métastable. Dès que la molécule quitte ce niveau piège elle peut de nouveau se mettre à fluorescer. À l'échelle de temps de la durée de vie du niveau triplet, les photons semblent être émis par paquets (“groupement de photons”) [29]. En trait plein : ajustement des données expérimentales par un modèle faisant intervenir les trois niveaux S_0 , S_1 et T_1 du diagramme de JABLONSKI.

1.4.3 Dégrouperment de photons en régime impulsionnel

La première étape dans la réalisation de la source de photons uniques déclenchée, consiste à repérer quels “spots” fluorescents dans un balayage de l'échantillon correspondent effectivement à une seule molécule bien isolée. Pour ce faire, on positionne le laser d'excitation sur chacun de ces spots, puis on enregistre l'histogramme des retards entre photons consécutivement détectés sur l'une puis l'autre photodiode selon un schéma identique à celui précédemment utilisé pour observer le phénomène de dégrouperment de photons en régime d'excitation continue. Cette caractérisation préliminaire est effectuée à une énergie d'excitation E_p “faible” devant celle de saturation (typiquement $E_p^{\text{sat}}/100$), afin de ne pas risquer de photoblanchir la molécule prématurément dès les premiers instants d'illumination.

L'histogramme des retards obtenus est représenté sur la figure 1.7(a), dans le cas où l'on excite effectivement la fluorescence d'une seule molécule. Il est composé de pics régulièrement espacés de la période de répétition du laser d'excitation. On remarque qu'au retard nul, le pic a une aire très petite devant celle des autres, traduisant à nouveau le phénomène de dégrouperment de photons caractéristique de l'émission par un objet quantique individuel [33]. Notons que la mesure précise de cette aire permet de quantifier la probabilité que plus d'un photon soit présent dans l'impulsion émise par la molécule. Précisons également que dans ce régime d'excitation à faible énergie, la fluorescence de la molécule n'est pas déclenchée pour chaque impulsion

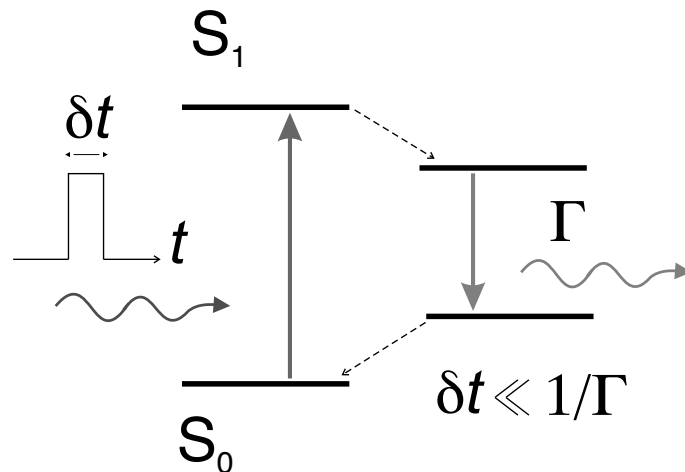


FIG. 1.5 – Schéma de principe d’une source déclenchée de photons uniques, fondée sur la modélisation des niveaux d’énergie d’un fluorophore par un système à quatre niveaux. Une impulsion excitatrice suffisamment brève et intense porte la molécule unique avec une grande probabilité dans un état vibrationnel du niveau excité S_1 . De là, elle se désexcite d’abord rapidement de façon non-radiative (flèches en pointillés) puis émet un photon unique dans la durée de vie $\tau_0 \equiv 1/\Gamma$ du niveau S_1 , avant de revenir dans l’état fondamental du niveau S_0 .

d'excitation et l'efficacité de la source reste très limitée.

Si l'on enregistre les corrélations temporelles entre photons provenant d'une source laser atténuée, nous obtenons l'histogramme de la figure 1.7(b). L'aire du pic de retard nul est alors identique à celle des autres pics ; c'est le comportement attendu pour des photons provenant d'une source de lumière classique, avec une distribution poissonnienne du nombre de photons dans chaque impulsion lumineuse ainsi produite.

1.4.4 Émission de photon à la demande

Afin de pouvoir déclencher à coup sûr l'émission d'un photon par la molécule unique préalablement repérée, on augmente l'énergie de l'impulsion excitatrice E_p jusqu'à la valeur de saturation E_p^{sat} , au-delà de laquelle l'intensité de fluorescence cesse de croître. Nous avons cependant constaté que si, partant d'une intensité d'excitation nulle, nous appliquons brutalement des impulsions d'énergie E_p^{sat} à la molécule repérée, nous ne collectons alors qu'au plus un millier de photons avant que cette dernière ne disparaisse par photoblanchiment.

Nous sommes néanmoins parvenus à surmonter partiellement ce problème en réalisant une illumination progressive de la molécule. Pour cela, l'énergie E_p des impulsions décrit une rampe linéaire dans le temps, partant d'une intensité d'excitation presque nulle ($E_p \approx 0$) pour aller à une valeur E_p^{sat} qui correspond à l'énergie nécessaire pour saturer la transition (figure 1.8). Cette procédure nous a permis d'augmenter le nombre de photons collectés d'un ordre de grandeur et nous avons ainsi pu collecter un peu plus de 10^4 photons avant le photoblanchiment de la molécule. En outre, les intensité de fluorescence (nombre de photons/s) obtenues par cette méthode sont aussi plus grandes d'environ un ordre de grandeur que dans le cas d'une illumination directe par des impulsions d'énergie E_p^{sat} . Ces observations peuvent suggérer qu'une illumination "brutale" envoie la molécule plus souvent dans son niveau triplet (état "noir"), dont certains résultats récents [36, 37] ont montré qu'il participe au photoblanchiment. Nous n'avons pas encore fait une étude détaillée de ces observations, lesquelles sont en marge du but

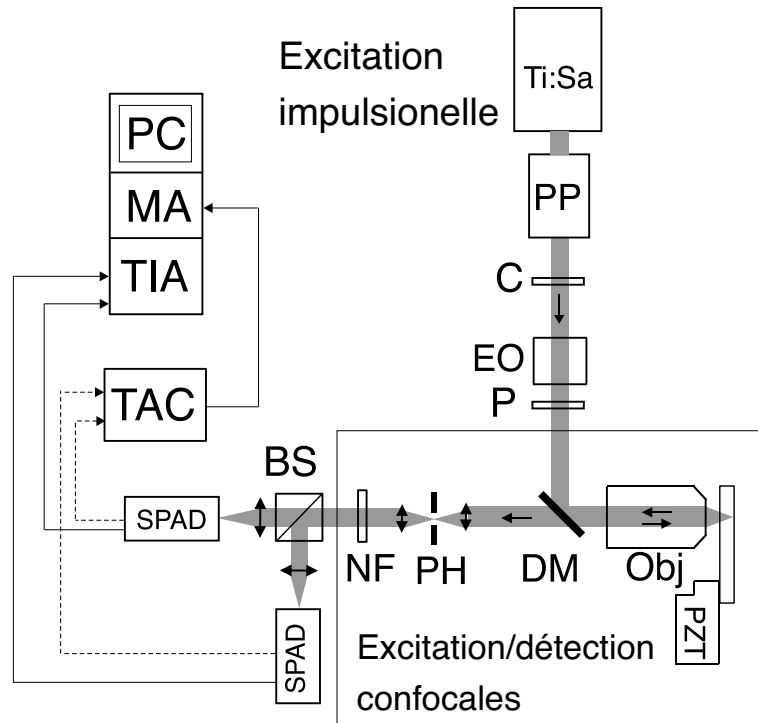


FIG. 1.6 – Schéma de l'expérience en régime d'excitation impulsionnelle. *Système d'excitation laser* : Ti:Sa : laser impulsionnel saphir dopé titane ; PP : sélecteur d'impulsions réduisant la cadence ; C : cristal LiIO_3 doubleur de fréquence ; EO : cristal électro-optique suivi d'un polariseur P permettant une modulation de l'intensité du faisceau d'excitation. *Système confocal d'excitation/détection* PZT : platine trois axes piézoélectrique sur laquelle est posée l'échantillon ; Obj. : objectif de microscope à immersion $\times 60$, $\text{ON}=1.4$; DM : miroir dichroïque. PH : trou de confocalité ; NF : filtre réjecteur coupe-bande de type "notch" ; BS : séparateur 50/50 de faisceau insensible à la polarisation ; SPAD : photodiode à avalanche en régime de comptage de photons ; TAC : convertisseur temps-amplitude relié à l'analyseur multi-canal MA ; TIA : analyseur d'intervalles temporels ("Time Interval Analyser") ; PC : ordinateur.

principal de notre expérience.

Signalons enfin que nous avons testé la fluorescence de nos échantillons correspondant à des molécules uniques de carbocyanine (DiIC_{18}) dispersées dans une couche mince de polymère PMMA, sous un flux d'azote. Cette configuration vise à éliminer le contact des molécules de colorant avec le dioxygène, qui joue également un rôle important dans le phénomène de photoblanchiment. Si nous avons effectivement observé une survie plus longue des molécules, la durée de vie du niveau triplet est également allongée, cet effet ayant été observé en parallèle par d'autres équipes [38, 39]. Cette augmentation des périodes "noires" de la molécule conduit au final à un nombre total de photons émis guère plus élevé que celui obtenu lorsque la molécule est à l'air libre.

Une étude récente [40] plus quantitative et menée *en régime d'excitation impulsionnelle picoseconde*, a révélé que pour la même molécule de carbocyanine utilisée dans nos expériences, la probabilité de photoblanchiment était réduite d'un facteur 60 en passant de l'air à une atmosphère d'azote, alors que dans le même temps les taux de comptage n'étaient réduits que de 20%. Ces résultats sont prometteurs en vue d'une utilisation des techniques de détection de molécules uniques à des études nécessitant de longue durée d'observation.

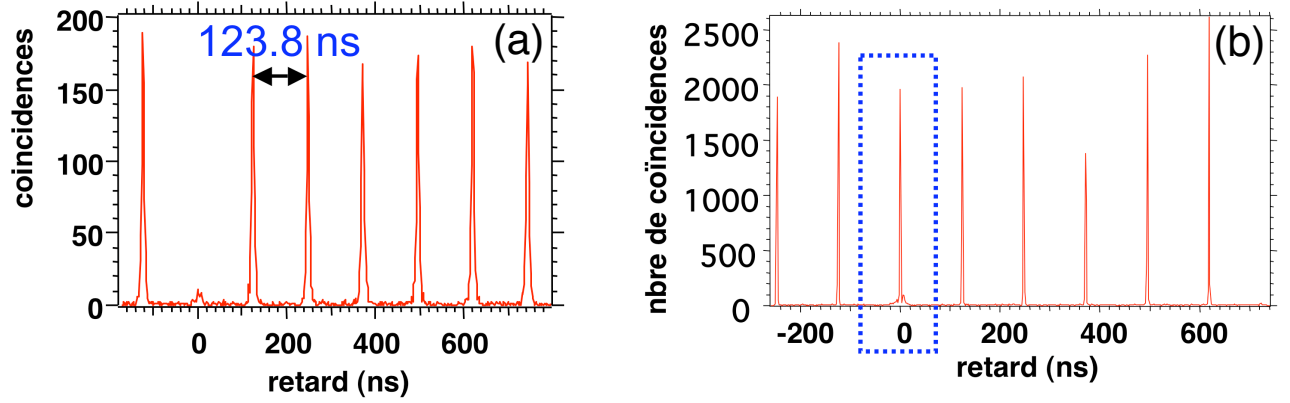


FIG. 1.7 – (a) Histogramme des retards entre photons consécutivement détectés sur l’une puis l’autre photodiode. La lumière provient d’une molécule unique de carbocyanine (DiIC₁₈) excitée à la cadence de 8 MHz, à la longueur d’onde $\lambda = 514$ nm, et dans le régime des faibles énergies par impulsion d’excitation. Dans ce régime d’excitation impulsionnelle, la très petite aire du pic correspondant à un retard nul traduit le dégroupement de photons, caractéristique de la lumière provenant d’un seul émetteur quantique. (b) Cas où la lumière provient d’une source classique atténuée. Il s’agit, en l’occurrence, d’une fraction du faisceau de pompe réfléchi sur l’échantillon, la longueur d’onde du laser ayant été au préalable légèrement décalée de la valeur centrale du filtre réjectif “notch”. Le pic qui apparaît au retard nul est caractéristique d’une statistique poissonnienne de photons dans chaque impulsion lumineuse [33].

1.5 Caractère non-classique de la lumière

À partir de la séquence des instants de photodétection des photons de fluorescence acquise avec la carte TIA, nous avons mis au point une technique originale d’analyse du bruit d’intensité de cette source de photons unique moléculaire. Ce travail est décrit en détail dans la référence [41] reproduite dans l’annexe A de ce mémoire, et d’une façon plus concise dans la référence [42] reproduite au §1.6. Aussi nous contenterons-nous ici d’en donner simplement les grandes lignes et de présenter les résultats obtenus.

1.5.1 Mise en forme des données

La séquence des instants de photodétection est tout d’abord synchronisée *a posteriori* sur un peigne temporel d’excitation dont la période et le retard sont ajustés. La période du laser d’excitation varie effectivement de quelques dixièmes de nanoseconde, d’une expérience à l’autre. Il est donc nécessaire d’utiliser directement la séquence des instants de photodétection pour extraire le peigne temporel d’excitation.

Cette opération est aussi rendue possible par le fait que sur une même séquence d’acquisition, durant environ 200 ms, le laser femtoseconde se comporte comme une excellente horloge. Sa période est ainsi suffisamment stable pour que la dynamique des retards entre les photons détectés et l’impulsion d’excitation soit représentative du seul système moléculaire, et non d’une combinaison de la dynamique de ce système et de la gigue temporelle des impulsions émises par le laser.

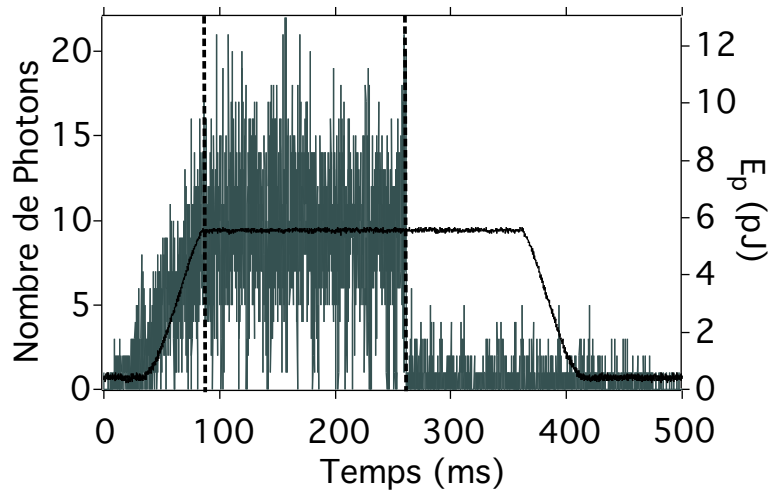


FIG. 1.8 – *En trait plein noir* (échelle de droite) : variation de l'énergie E_p de l'impulsion d'excitation en fonction du temps, lors d'une séquence d'acquisition des photons de fluorescence. E_p est augmenté linéairement en fonction du temps, jusqu'à la valeur $E_p^{\text{sat}} = 5.6$ pJ pour laquelle le régime d'excitation de la molécule atteint la saturation. *En trait gris foncé* (échelle de gauche) : nombre de photons de fluorescence détectés pendant une durée d'intégration de $50 \mu\text{s}$. Les fluctuations de ce signal, plus grandes que les fluctuations statistiques, proviennent du passage intermittent de la molécule par le niveau triplet non fluorescent. L'interruption de la fluorescence légèrement au-delà de la moitié du palier d'excitation correspond à la disparition de la molécule par photoblanchiment. Durant la période délimitée par les deux traits pointillés verticaux, d'une durée de l'ordre de 162 ms, la molécule délivre des photons un par un à la cadence de l'excitation, en dehors des périodes de passage par le niveau triplet.

1.5.2 Distribution du nombre de photons à l'échelle d'une impulsion

Une fois le peigne d'excitation construit numériquement, chaque impulsion excitatrice p est associée à un nombre de photons détectés⁵ $n_p^{(d)} = 0, 1$ ou 2 et un retard $\delta\tau_p$ si $n_p^{(d)} = 1$. On construit ainsi la liste $\{n_p^{(d)}\}$ à partir de laquelle on peut extraire notamment la distribution de probabilité $P(n)$ de détecter $n = 0, 1$ ou 2 photons pour chaque impulsion d'excitation appliquée à la molécule.

Afin de montrer le caractère non-classique de la distribution $P(n)$, nous l'avons comparée à la distribution choisie comme référence $P_R(n)$, obtenue pour la source laser atténuée utilisée dans l'expérience de la fig.1.7(b), avec le même nombre moyen de photons détectés par impulsion excitatrice que pour la source moléculaire. Une telle source doit correspondre à une distribution de photons $P_C(n)$ obéissant à la loi de Poisson, comme tout état cohérent de la lumière.

Nous récapitulons les résultats obtenus dans le tableau 1.1, montrant que la référence choisie correspond effectivement à la réalisation expérimentale d'un état cohérent, et d'autre part que la probabilité de détection d'événements à 2 photons est près de 11 fois plus petite pour la source moléculaire que pour la source cohérente possédant le même nombre moyen de photons par impulsion.

⁵ Ce nombre de photons détectés ne peut excéder la valeur deux car nous n'avons utilisé que deux détecteurs, tous deux affectés par un temps mort grand devant la durée de vie de l'état excité de la molécule. Ce phénomène s'apparente à un effet de saturation du système de photodétection, lequel se manifeste également par une relation non-linéaire entre la distribution statistique du nombre de photons arrivant sur le système de détection et la distribution temporelle des coups de photodétection.

1.5 Caractère non-classique de la lumière

	$n = 1$	$n = 2$	$\langle n \rangle$
$P_S(n)$	0.04644	4.6×10^{-5}	0.04653
$P_R(n)$	0.04520	50×10^{-5}	0.04620
$P_C(n)$	0.04514	53×10^{-5}	0.04620

TAB. 1.1 – Distributions de probabilité $P(n)$ pour la source de photons uniques (S), la référence (R) qui est la réalisation expérimentale d’un état cohérent fortement atténué, et la prédiction théorique (C) pour une telle source affectée par la saturation du dispositif de détection à deux détecteurs. Ces mesures ont été réalisées pour des nombres moyens de photons détectés par impulsion $\langle n \rangle$ très proches les uns des autres. On constate que la source moléculaire possède bien un caractère sub-poissonien au niveau de chaque impulsion détectée, la probabilité de détection d’événements à 2 photons étant près de 11 fois plus petite que celle correspondant à l’état cohérent équivalent.

1.5.3 Régularité de la source : bruit d’intensité

Cette source de photons uniques déclenchée possède cependant des imperfections. La première d’entre elles est de ne pas avoir une efficacité quantique de 100% ; en moyenne seulement 4.5% des impulsions d’excitation sont associées à une photodétection. De telles pertes conduisent inévitablement à un brouillage de la régularité de la source. La deuxième imperfection est que la source n’est disponible pour l’émission de photons uniques déclenchés uniquement par intermittence, lorsque la molécule ne se trouve pas dans son état niveau triplet “noir”.

Pour quantifier ces imperfections en termes de bruit sur l’intensité, nous avons utilisé le *paramètre de Mandel* [43] $Q(T)$ dépendant de la durée d’observation T , défini selon

$$Q(T) \equiv \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle_T}{\langle N \rangle_T} - 1, \quad (1.2)$$

où $\langle N \rangle_T$ représente la moyenne du nombre de photons détectés sur un ensemble d’un grand nombre $\mathcal{N}$ de mesures ayant toutes la même durée T :

$$\langle N \rangle_T = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=0}^{\mathcal{N}-1} N_k(T). \quad (1.3)$$

Le paramètre de Mandel permet de situer le bruit en intensité par rapport à celui d’une référence poissonnienne. À partir de la liste reconstituée $\{n_p^{(d)}\}$ du nombre de photons détectés par impulsion d’excitation, nous calculons $Q(T)$ pour T variant d’une période de répétition du laser d’excitation jusqu’à T approchant environ 1/10 de la durée totale de la séquence⁶, soit ≈ 10 ms, pour avoir encore un nombre $\mathcal{N}$ de réalisations d’échantillons significatif. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 1.9(a).

On constate que pendant les durées “courtes” ($T \lesssim 10$ fois la période de répétition du laser), le bruit sur le nombre $N(T)$ de photons détectés est effectivement réduit par rapport à celui de l’état cohérent équivalent. Une source parfaite de photons uniques conduirait à $Q(T) = -1$ pour tout T comme nous l’avons expliqué dans l’introduction de ce chapitre. Cependant, compte tenu des pertes présentes dans notre expérience (pertes optiques, efficacité de détection de 65%, etc

⁶Ce choix est fait de telle sorte que le nombre $\mathcal{N}$ d’échantillons soit statistiquement significatif.

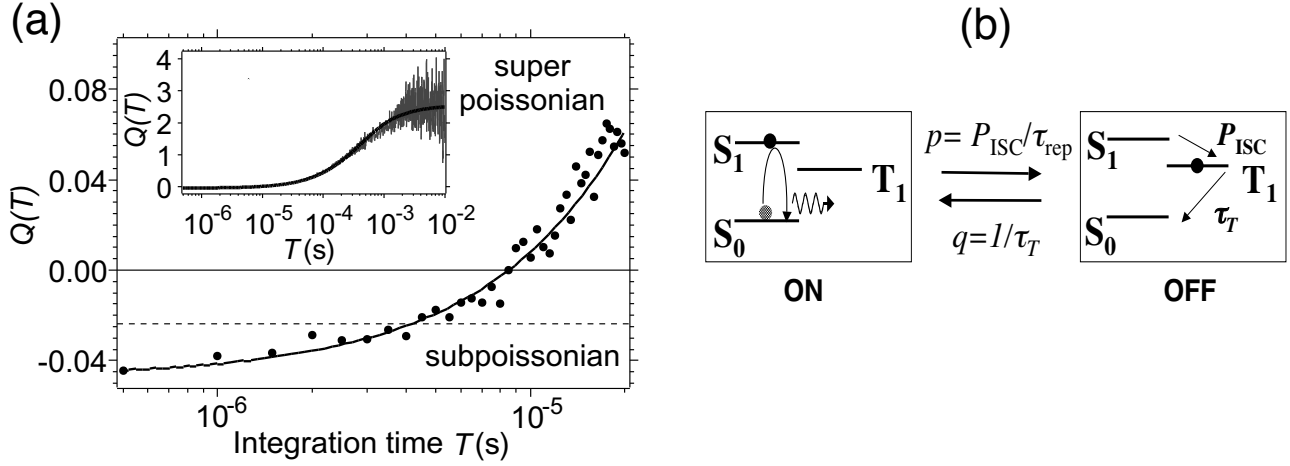


FIG. 1.9 – (a) Paramètre de Mandel $Q(T)$ aux durées d'intégrations “courtes” montrant une réduction du bruit en intensité par rapport à la référence du bruit de photon (statistique sub-poissonienne) lorsque la durée d'intégration T est inférieure à quelques périodes de répétition. Pour T plus longue, il apparaît un excès de bruit d'intensité caractérisé par $Q(T) > 0$ et correspondant à une statistique super-poissonienne des photons. *Trait horizontal pointillé* : paramètre de Mandel pour un état cohérent équivalent. La réduction de bruit apparente ($Q(T) < 0$) est créée par la “saturation” du système de photodétection à deux détecteurs, et plus précisément à leur temps mort après chaque déclenchement d'avalanche. *Traits pleins* : ajustement par un modèle de source intermittente. *Insert* : $Q(T)$ sur la gamme complète de durées T étudiée, soit plus de quatre ordres de grandeurs. (b) Modélisation de la molécule comme source de photons uniques à l'émission intermittente. L'état ON correspond à la molécule cyclant entre les deux niveaux singulets S_0 et S_1 en émettant des photons un par un, tandis que l'état OFF correspond à la molécule “piégée” dans le niveau triplet.

conduisant à une efficacité quantique globale mesurée $\eta = 4.5\%$), nous devrions obtenir pour la source $Q(T) = -\eta$ quel que soit T . C'est effectivement ce que nous mesurons mais seulement à l'échelle de temps d'une période de répétition τ_{rep} . Pour des durées plus longues, $|Q(T)| < \eta$: il apparaît un excès de bruit par rapport à la référence du bruit de photon. Pour des durées d'intégration encore plus longues, l'excès de bruit devient encore plus important et le paramètre $Q(T)$ prend des valeurs positives.

Cet excès de bruit a pour origine le niveau métastable non fluorescent dans le système des niveaux moléculaires. Depuis son niveau excité, la molécule peut aléatoirement basculer vers ce niveau “noir”, avec la probabilité par unité de temps $P_{\text{ISC}}/\tau_{\text{rep}}$, où P_{ISC} est la probabilité de “croisement intersystème” $S_1 \rightarrow T_1$. Elle y reste alors piégée pendant une durée de vie τ_T de ce niveau triplet, laquelle est beaucoup plus longue que la période de répétition des impulsions d'excitation. Vus à cette échelle de temps, les photons sont alors émis par paquets, d'où le caractère super-poissonien de la statistique obtenue. Nous avons calculé analytiquement [41], pour ce type de source de photons uniques intermittente (schématisée sur la figure 1.9(b)), le paramètre de Mandel $Q(T)$. Ainsi, pour $T = \mathcal{M}\tau_{\text{rep}}$, avec $\mathcal{M}$ entier

$$Q^{\text{modele}}(T = \mathcal{M}\tau_{\text{rep}}) = \eta \frac{2p \times \tau_{\text{rep}}}{\beta^2} \left\{ 1 - \frac{1}{\mathcal{M}\beta} [1 - (1 - \beta)^{\mathcal{M}}] \right\} - 1. \quad (1.4)$$

où $\beta \equiv (p + q)\tau_{\text{rep}}$, avec $p \equiv P_{\text{ISC}}/\tau_{\text{rep}}$ et $q \equiv 1/\tau_T$. L'expression (1.4) est plus précisément une approximation valable dans la limite $\beta \ll 1$, satisfaite pour le système moléculaire étudié.

1.6 Publications relatives à cette étude

Elle nous permet d'ajuster nos résultats expérimentaux de manière très satisfaisante sur plus de quatre ordres de grandeur temporels. Dans cette modélisation, les seuls paramètres ajustables correspondent aux caractéristiques photophysiques de la molécule, τ_T et P_{ISC} , fixant sa dynamique interne. Les valeurs de ces paramètres issues de l'ajustement sont en outre en bon accord avec celles que donnent d'autres types d'expériences [39] pour la même molécule de carbocyanine DiIC₁₈.

1.6 Publications relatives à cette étude

Les résultats les plus marquants de notre étude de la source déclenchée de photons uniques moléculaire concernent l'analyse de son bruit en intensité. Ils ont fait l'objet de la publication suivante.

□ **“Direct measurement of the photon statistics of a triggered single photon source”** [42]

F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, L.-T. Xiao, J.-M. Courty, et J.-F. Roch.
Phys. Rev. Lett. **89**, 093601 (2002).

Article reproduit **ci-après**.

Des détails et compléments qui n'avaient pas pu être inclus dans l'article précédent pour des raisons de place, ont été ensuite publiés dans la référence suivante.

□ **“Photon statistics characterisation of a single photon source”** [41]

R. Alléaume, F. Treussart, J.-M. Courty, et J.-F. Roch
New J. Phys. **6**, 85 (2004).

Article reproduit dans **l'annexe A** de ce mémoire.

Direct Measurement of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source

F. Treussart,^{1,*} R. Alléaume,¹ V. Le Floch,¹ L. T. Xiao,^{1,†} J.-M. Courty,² and J.-F. Roch¹

¹*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, 61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France[‡]*

²*Laboratoire Kastler Brossel, UPMC case 74, four place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France[§]*

(Received 22 February 2002; published 13 August 2002)

We studied intensity fluctuations of a single photon source relying on the pulsed excitation of the fluorescence of a single molecule at room temperature. We directly measured the Mandel parameter $Q(T)$ over 4 orders of magnitude of observation time scale T by recording every photocount. On time scale of a few excitation periods, sub-Poissonian statistics is clearly observed and the probability of two-photon events is 10 times smaller than Poissonian pulses. On longer times, blinking in the fluorescence, due to the molecular triplet state, produces an excess of noise.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.093601

PACS numbers: 42.50.Dv, 03.67.Dd, 33.50.-j

Over the past few years, there has been a growing interest for generating a regular stream of single photons on demand. This was mainly motivated by applications in the field of quantum cryptography [1]. An ideal single photon source (SPS) should therefore produce light pulses containing exactly one photon per pulse, triggered with a repetition period τ_{rep} , and delivered at the place of interest with 100% efficiency. For any given measurement time T , this source would emit exactly $N = T/\tau_{\text{rep}}$ photons, so that

the standard deviation $\Delta N \equiv \sqrt{\langle N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T^2} = 0$ ($\langle \rangle_T$ has to be understood as a mean value over a set of measurements lasting T). Such a source would then be virtually free of intensity fluctuations, therefore corresponding to perfect intensity squeezing [2].

A first category of SPS's already realized is that of sources operating at cryogenic temperature. They rely on optically [3–6] or electrically [7] pumped semiconductor nanostructures or on the fluorescence of a two level system coherently prepared in its excited state [8]. A one-atom micromaser has also been used to prepare arbitrary photon number states on demand [9]. However, the collection efficiency of photons is barely higher than a few 10^{-3} in these experiments. Because of this very strong attenuation, the intensity statistics are very close to a Poisson law at the place where the stream of photons is available. Another route is to realize SPS's at room temperature. In this case higher collection efficiency (around 5%) is achieved. The existing room-temperature SPS's rely on the pulse saturated emission of a single four-levels emitter [10,11]. When the pulse repetition period τ_{rep} is much longer than the dipole radiative lifetime τ_{rad} , such a single emitter can only emit one photon at a time. This temporal control of the dipole excitation allows, therefore, to easily produce individual photons on demand [12–14].

Our experimental realization of the room-temperature SPS relies on the pulsed saturation of a single molecule embedded in a thin polymer film [15]. The samples are made of cyanine dye DiIC₁₈(3) molecules dispersed at a concentration of about one molecule per $10 \mu\text{m}^2$ into a 30 nm thick polymethylmetacrylate (PMMA) layer, spin

coated over a microscope cover plate. The fluorescence from the single molecule is excited and collected by the standard technique of scanning confocal optical microscopy [16]. The molecules are nonresonantly excited at 532 nm, with femtosecond pulses generated by a Ti:sapphire laser and frequency doubled by single pass propagation into a LiIO₃ crystal. The repetition rate, initially at 82 MHz, is divided by a pulse picker. The energy per pulse E_p is adjustable by an electro-optic modulator. The pulse duration is about $\tau_p \approx 100$ fs. The excitation light is reflected by the dichroic mirror of an inverted microscope, and then focused by an oil-immersion objective ($\times 60$, NA = 1.4), to form a spot of $\approx 1 \mu\text{m}^2$ surface area. The fluorescence light from the sample, spectrally centered on 570 nm (50 nm FWHM), is collected by the same objective and then focused into a 30 μm diameter pinhole. After recollimation, a holographic notch filter removes the residual pump light. A standard Hanbury Brown and Twiss (HBT) setup is then used to split the beam and detect single photons on two identical avalanche photodiodes. Glass filters are placed onto each arm to suppress parasitic cross talk [17] between the two photodiodes.

In order to identify rapidly single molecule emission, we first measure the interphoton time histogram by the standard start-stop technique with a time-to-amplitude converter [8]. When a single emitter is addressed, there is virtually no event registered at $\tau = 0$, since a single photon cannot be simultaneously detected on both sides of a beam splitter [18]. The histogram shows a peak pattern at the pulse repetition period τ_{rep} . As explained in Ref. [8], the peaks' areas allow one to infer the probabilities $P_S(n)$ for the source (S), of giving $n = 0, 1, 2$ photocounts per excitation pulse, where two photon counts are due to deviation from the ideal SPS. Nevertheless, this technique can hardly be used to extract the intensity fluctuations on time scale longer than a single pulse. We have therefore chosen to record each photodetection event with a two-channel time interval analyzer computer board (GuideTech, Model GT653). Since each detection channel has a dead time of 250 ns, the excitation repetition rate was chosen to be 2 MHz.

In a typical experiment, we first raster scan the sample at low excitation energy per pulse (0.5 pJ). When a single molecule is located, we apply the excitation energy ramp $E_p(t)$ shown in the inset of Fig. 1, and simultaneously record the fluorescence counts on a 1 ms integration time. Figure 1 displays the fluorescence counting rate R vs E_p . The large intensity fluctuations are due to triplet state excursion of the molecule (see Fig. 2). If this state is not taken into account, the molecular energy levels can be modeled by a two-level system assuming a very fast nonradiative relaxation between the two higher and lower energy states. The excited state population σ at the time τ_p after the pulse arrival is then

$$\sigma = \frac{E_p/E_{\text{sat}}}{(1 + E_p/E_{\text{sat}})} (1 - e^{-(\tau_p/\tau_{\text{rad}})[1 + (E_p/E_{\text{sat}})])}. \quad (1)$$

The data $R(E_p)$ are fitted by the function $R = R_0 \times \sigma$ in a two-step procedure. After a first fit of the raw data, the points below this fit by more than 1 standard deviation, which are attributed to triplet state excursion, are removed. The fit of the remaining set of data yields $R_0 = 160 \times 10^3$ counts/s and $E_{\text{sat}} = 5.6 \times 10^{-5}$ pJ.

In order to optimize the number of emitted photons and avoid rapid photobleaching, we set E_p^{max} to 5.6 pJ. Such a value would correspond to $\sigma = 97\%$, for the molecule studied in Fig. 1. During the constant maximum pumping energy period of the excitation ramp, 10^4 detection events are typically recorded before photobleaching. Because of the high stability of the period of the pulsed laser, this set of times can be synchronized on an excitation time base. We then build the table of the number of photocounts, $n_i = 0, 1, 2$, for each excitation pulse i . Photons which are delayed by more than $10 \times \tau_{\text{rad}}$ are considered to come from the dark counts of the two photodiodes, and are therefore rejected.

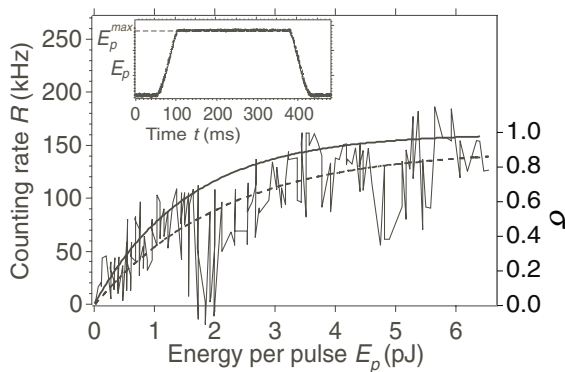


FIG. 1. Photon counting rate R vs energy per pulse, for a single molecule. The inset shows the excitation ramp $E_p(t)$, with $E_p^{\text{max}} = 13$ pJ in this case. The record of the saturation curve was limited by the photobleaching of the dye. The dashed curve is a fit of the raw data according to Eq. (1), and the solid line is a fit after correction of triplet state excursion. The right scale shows the excited state population σ .

The data considered hereafter corresponds to a molecular source which survived during 319 769 periods (about 160 ms) yielding 14 928 recorded photons including 14 896 single photon events, 16 two-photon events. We deduced $P_S(1) = 0.0466$ and $P_S(2) = 5.0 \times 10^{-5}$ and a mean number of detected photon per pulse $\bar{n}_S = 0.0467$ (see Table I). The real source is considered as the superposition of an attenuated ideal SPS with an overall quantum efficiency η , and a coherent source simulating the background, which adds a mean number of detected photons per pulse γ . From the measured values of $P_S(1)$ and $P_S(2)$, we infer $\eta \approx 0.0445$ and $\gamma \approx 2.2 \times 10^{-3}$. This leads to a signal-to-background ratio of about 20.

We also compared experimentally our SPS to a reference source (R) made of attenuated pump laser pulses with approximately the same mean number of detected photons per pulse. Quantitative tests of this reference source and of the detection setup are, however, necessary. For a coherent source (C) containing a mean number α of photons per pulse [19], the photon number probability is $P(n) = \frac{\alpha^n}{n!} e^{-\alpha}$, from which one can infer the counting probability $P_C(n)$. Particular care has to be taken to the fact that, because the dead time is longer than the pulse duration, each detector cannot detect more than one photon per pulse. One readily has $P_C(0) = P(0) = e^{-\alpha}$. $P_C(1)$ results either from pulses containing exactly one photon or from pulses containing more than one photon all falling on the same detector. These two contributions yield $P_C(1) = 2e^{-\alpha/2}(1 - e^{-\alpha/2})$. Similarly, one gets $P_C(2) = (1 - e^{-\alpha/2})^2$, and the mean number of detected photons per pulse $\bar{n}_C = 2(1 - e^{-\alpha/2})$. For the reference source, we measured $\bar{n}_R = 0.0462$, $P_R(1) = 0.0452$, $P_R(2) = 50 \times 10^{-5}$, whereas one predicts for $\bar{n}_C = \bar{n}_R$, $P_C(1) = 0.0451$ and $P_C(2) = 53 \times 10^{-5}$. The measured values are in good agreement with the predictions, which proves that the faint Ti:sapphire pulses make a good calibration

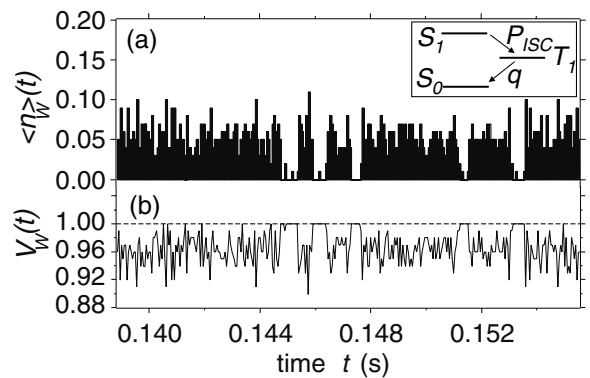


FIG. 2. (a) Mean number $\langle n \rangle_w$ of photons detected in successive samples of the data of constant size $W = 100$ cycles (bin period of $50 \mu\text{s}$). (b) Corresponding time trace of the normalized variance V_w showing reduction of noise ($V_w < 1$) during the emission period of the molecule. The inset of (a) displays the molecular level diagram.

TABLE I. Photocount probabilities $P_X(n)$, $n = 1, 2$, of our SPS ($X = S$), of an experimental reference source and a theoretical coherent source, the photocount statistics of which are affected by the detection setup. $\bar{n}_X$ are the mean number of detected photons per pulse and V are the normalized variances. Negative values of V for the coherent and reference sources are due to a dead time effect.

X	$P_X(1)$	$P_X(2)$	$\bar{n}_X$	$V - 1$
S	0.0466	5.0×10^{-5}	0.0467	-0.0445
R	0.0452	50×10^{-5}	0.0462	-0.0244
C	0.0451	53×10^{-5}	0.0462	-0.0231 ^a

^aCalculated from $P_C(n)$.

source for Poisson statistics. We then infer the ratio $P_S(2)/P_R(2) = 0.10$, which tells that the number of two-photon pulses in our SPS, is 10 times smaller than in the reference Poissonian source.

In a first attempt to estimate the fluorescence intensity fluctuations per pulse, we considered samples of the data made of W excitation cycles. We introduced a normalized variance V_W defined, on the sample, by $V_W \equiv \langle (\Delta n)^2 \rangle_w / \langle n \rangle_w$, with $\langle (\Delta n)^2 \rangle_w \equiv \sum_{i=1}^W (n_i - \langle n \rangle_w)^2 / W$, where n_i is the number of detected photons for the pulse i and $\langle n \rangle_w$ is the mean number of detected photons per pulse in the sample considered. In the very few samples for which $\langle n \rangle_w = 0$, V_W is not defined and is set to 1. For a Poisson distribution of photocounts, $V_W = 1$, whereas $V_W < 1$ for sub-Poissonian distribution.

In order to follow the time evolution of intensity fluctuations, we then extract from the set of $\{n_i\}$ all the successive samples of photocount measurements of size $W = 100$, separated by a single pulse period. Figure 2(a) displays the mean number of detected photons per pulse vs time. We clearly see random intermittency in the fluorescence of the molecule, due to the presence of a dark triplet state T_1 in the molecular energy levels diagram [see inset of Fig. 2(a)]. At each excitation cycle the molecule has a small probability to jump into this nonfluorescent state, where it stays for a time much longer than the repetition period. Figure 2(b) shows, in parallel, the time trace $V_W(t)$ of the normalized variance. During an emission period, V_W stays below 1, and the statistics of the number of the detected photons per pulse is sub-Poissonian. On the other hand, when the molecule stops to emit, the background light yields $V_W \approx 1$. If we now consider the whole set of data, our measurements yield a single value for the variance $V = 0.9555$. In this intensity fluctuation analysis at the level of a single pulse, this value of V is also directly related to the Mandel parameter [20] $Q \equiv \langle (\Delta n)^2 \rangle / \langle n \rangle - 1$ by $Q = V - 1 = -0.0445$. Let us point out that, due to the photodetection dead time, the triggered reference source also yields a sub-Poissonian counting statistic. More precisely, for the coherent source giving about the same mean number $\bar{n}_C$ of photons per pulse than our SPS, one predicts

a value $Q = -\bar{n}_C/2 = -0.0231$. This value, confirmed by our measurements on the reference source (see Table I), is obtained in the case where the dead time of each detection channel is much longer than the duration of the pulse. Nevertheless, the fluctuations of the number of detected photons per pulse coming out of our SPS show a clear departure from the reference coherent source. Albeit still limited by the quantum efficiency η , this direct measurement of $|Q|$ is larger by more than 1 order of magnitude compared to previous experiments [21–23]. In those experiments Q was inferred from the second order correlation function $g^{(2)}(\tau)$. The latter can be identified to a normalized interphoton time histogram within some approximations. Our measurement of Q at the single pulse time scale is related to this histogram by $Q = \bar{n}(h_0/2 - 1)$, where h_0 is the area of the peak at $\tau = 0$ normalized to a coherent source [5], and where the $1/2$ factor accounts for the photodetection dead time.

The measurement of the variance V of the detected photon number per pulse is, however, insufficient to characterize the noise properties of our SPS. Whereas such a characterization is usually inferred from the record of noise power spectra, photocount measurements such as ours are performed in the time domain. We therefore introduce as a new variable, the number $N(T) = \sum_{i=1}^k n_i$, of the detected photons during any period of observation $T = k\tau_{\text{rep}}$. The analysis of the fluctuations of the variable n_i can be generalized to the variable $N(T)$, by using the time dependent Mandel parameter [21] $Q(T) \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle_T / \langle N \rangle_T - 1$. We can also define a Mandel parameter $Q_s(T)$ for the number of photons emitted by the source in the same period of time T . In the case of an ideal SPS, we have $Q = \eta \times Q_s$ [24]. For such a source, $Q_s = -1$, and therefore $Q(T) = -\eta$, for any value of T .

Figure 3 shows that we did observe sub-Poissonian intensity fluctuations on time scales from $T = 1 \times \tau_{\text{rep}}$ to $T = 8 \times \tau_{\text{rep}}$, with the minimum value $Q(\tau_{\text{rep}}) = -0.0445$ achieved on a single pulse time scale, as explained above. When we consider the number of detected photons on time scales larger than 10^{-5} s, the intensity fluctuations exhibit a super-Poissonian behavior [$Q(T) > 0$] as shown in the inset of Fig. 3. This is a direct consequence of the leak in the dark triplet state, which induces correlation between consecutive pulses and photon bunching [25]. We developed a simple model to account for the intermittency of the SPS emission. In this model, the molecule is either available for fluorescence and is said to be in an “on” state, or it is in its triplet “off” state and does not fluoresce. Let us note p , the probability per unit of time to make an on $\rightarrow$ off transition, and $q = 1/\tau_T$, the probability to make the reverse off $\rightarrow$ on transition, where τ_T is the lifetime of the triplet state. Note that $p\tau_{\text{rep}} = P_{\text{ISC}}$ is the intersystem crossing probability per excitation pulse. From measured values at the single molecule level with DiIC₁₈(3) cyanine dye [26], $p\tau_{\text{rep}} \approx 10^{-4} \ll 1$ and $q\tau_{\text{rep}} \approx 2.5 \times 10^{-3} \ll 1$. In this limiting case, the Mandel parameter of the source is

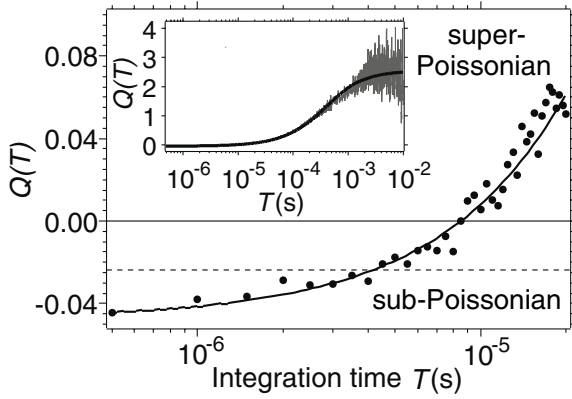


FIG. 3. Direct measurements of Mandel parameter $Q(T)$ over short recording time T . The dashed line shows $Q(T)$ for the equivalent coherent source (C). The inset shows $Q(T)$ for a longer time of observation. The solid curve is a fit to the data by a model accounting for intermittency in the SPS emission.

$$Q_s(k\tau_{\text{rep}}) = \frac{2P_{\text{ISC}}}{\beta^2} \left\{ 1 - \frac{1}{k\beta} [1 - (1 - \beta)^k] \right\} - 1, \quad (2)$$

where $\beta \equiv (p + q)\tau_{\text{rep}} = P_{\text{ISC}} + \tau_{\text{rep}}/\tau_T$. The Mandel parameter of the detected photon counts is then $Q(T) = \eta \times Q_s(T)$. As shown in Fig. 3, our data for $Q(T)$ are well fitted over more than 4 orders of magnitude, by Eq. (2) with $\eta = 0.0445$ (measured) and the free parameters p and q . The fit yields $p\tau_{\text{rep}} \approx 1.3 \times 10^{-4}$ and $\tau_T \approx 250 \mu\text{s}$, in good agreement with Ref. [26].

As presented in this Letter, the set of time tagged photo-counts allows one to make a direct time domain fluctuation analysis. From this, one can deduce all moments of the photon statistics in order to measure any type of characteristic function such as $g^{(2)}(\tau)$ and Q . This analysis can be straightforwardly applied to characterize SPS in the prospect of applications to quantum cryptography. It is also complementary to fluorescent correlation spectroscopy technique for investigating photochemical properties at the single molecule level.

We are grateful to Carl Grossman and Philippe Grangier for help and stimulating discussions. This work is supported by France Telecom R&D and ACI "jeunes chercheurs" (Ministère de La Recherche et de l'Enseignement Supérieur).

*Electronic address: treussar@physique.ens-cachan.fr

†Permanent address: Department of Electronics & Information Technology, Shanxi University, Taiyuan, China.

‡Laboratoire du CNRS, UMR 8537, associé à l'École Normale Supérieure de Cachan.

§Laboratoire de l'École Normale Supérieure et de l'Université Pierre et Marie Curie, associé au CNRS.

- [1] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, and H. Zbinden, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145 (2002); quant-ph/01011098, 2001, and references therein.
- [2] S. Reynaud, *Ann. Phys. (Paris)* **15**, 63 (1990).
- [3] J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto, *Nature (London)* **397**, 500 (1999).
- [4] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. Schoenfeld, P. Petroff, L. Shang, E. Hu, and A. Imamoglu, *Science* **290**, 2282 (2000).
- [5] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502 (2001).
- [6] E. Moreau, I. Robert, J.-M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2865 (2001).
- [7] Z. Yuan, B.E. Kardynal, R. Stevenson, A. Shields, C. Lobo, K. Cooper, N. Beattie, D. Ritchie, and M. Pepper, *Science* **295**, 102 (2002).
- [8] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat, and M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2722 (1999).
- [9] S. Brattke, B. Varcoe, and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3534 (2001).
- [10] F.D. Martini, G.D. Giuseppe, and M. Marrocco, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 900 (1996).
- [11] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. A* **62**, 063817 (2000).
- [12] B. Lounis and W. E. Moerner, *Nature (London)* **407**, 491 (2000).
- [13] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
- [14] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Eur. Phys. J. D* **18**, 191 (2002).
- [15] F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman, and J.-F. Roch, *Optics Letters* **26**, 1504 (2001).
- [16] S. Nie and R. Zare, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 567 (1997).
- [17] C. Kurtsiefer, P. Zarda, S. Mayer, and H. Weinfurter (to be published).
- [18] P. Grangier, G. Roger, and A. Aspect, *Europhys. Lett.* **1**, 173 (1986).
- [19] We took into account the attenuation due to the non unit detector quantum efficiency into the value of α , since an attenuated coherent state remains a coherent state.
- [20] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, Cambridge, 2000).
- [21] R. Short and L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 384 (1983).
- [22] F. Diedrich and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987).
- [23] L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht, and U.P. Wild, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1148 (2000).
- [24] J. Abate, H. Kimble, and L. Mandel, *Phys. Rev. A* **14**, 788 (1976).
- [25] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **98**, 850 (1993).
- [26] J. Veerman, M. Garcia-Parajo, L. Kuipers, and N. V. Hulst, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2155 (1999).

1.7 Conclusion et perspectives

1.7.1 Conclusion

La source de photons uniques moléculaire que nous avons mise au point nous a permis d’atteindre des efficacités quantiques globales parmi les meilleures alors atteintes en 2002, date à laquelle ces résultats ont été obtenus. Depuis, les boîtes quantiques semiconductrices dans des micropiliers ont permis d’atteindre des efficacités quantiques supérieures⁷.

Nous avons caractérisé, par une méthode originale, la statistique du nombre de photons détectés en provenance de cette source. La molécule agit effectivement comme un “régulateur” de l’intensité en émettant les photons un par un : le bruit d’intensité de la lumière de fluorescence détecté est plus faible que le bruit de photons, et présente un caractère subpoissonien. Ce résultat n’est cependant valable qu’aux temps courts, en pratique inférieurs à la μs . Sur de plus longues périodes d’observation, au delà de cette échelle de temps, la dynamique interne de la molécule conduit à un excès de bruit par rapport à la référence de Poisson⁸.

Notons que nous avons initialement développé cette source en vue de son application à un système de distribution quantique de clés de cryptage. À cause de leur photoblanchiment trop rapide, ces systèmes moléculaires s’avèrent pour l’instant inadaptés à de telles applications. C’est pourquoi, pour réaliser une expérience de cryptographie quantique, nous avons préféré utiliser l’émission de centres colorés dans le diamant, dont la photostabilité à température ambiante est bien meilleure que celle des molécules. C’est l’objet du chapitre suivant.

1.7.2 Quelques perspectives de prolongement

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé ainsi que les méthodes d’analyse mises en œuvre, permettent d’imaginer plusieurs prolongements en dehors de l’application de l’émission de photons uniques aux systèmes de cryptographie quantique.

Dynamique du transfert résonant d’énergie dans les molécules

Ce mécanisme connu sous l’acronyme FRET pour “Fluorescence Resonance Energy Transfer” et découvert par T. FÖRSTER dans les années 1940 [45], correspond à la désexcitation non radiative d’une molécule dite “donneuse” vers une molécule acceptrice initialement dans son niveau fondamental, et qui est alors portée dans son niveau excité (figure 1.10). La condition nécessaire pour que ce transfert d’excitation ait lieu est que le spectre d’émission du donneur recouvre partiellement celui d’absorption de l’accepteur [19]. Le taux de transfert d’excitation est proportionnel à κ^2/R^6 , où κ^2 est un paramètre caractéristique dépendant de l’orientation respective des molécules fluorescentes, et où R est la distance qui les sépare. Comme le montre la dépendance en $1/R^6$, le transfert d’excitation est efficace uniquement à très courte portée, dans une zone limitée par le rayon de FÖRSTER caractéristique du couplage dipôle-dipôle. Cette dépendance à la distance intermoléculaire et à l’orientation des dipôles, conduit à de très nombreuses applications, notamment en biologie pour mieux comprendre les mécanismes de reconnaissance moléculaire. Ainsi, il est possible de repérer l’appariement de deux molécules d’intérêt biologique marquées par un couple de fluorophores donneur/accepteur, le transfert

⁷Dans le cadre des expériences de la réf. [44] une efficacité quantique allant jusqu’à 37% a été obtenue dans la configuration où la photodiode est directement placée au contact de l’échantillon, à l’intérieur du cryostat.

⁸Notons que la plupart des systèmes utilisés pour produire des photons uniques présente ce même type de comportement d’intermittence, dû à l’existence d’états “noirs”.

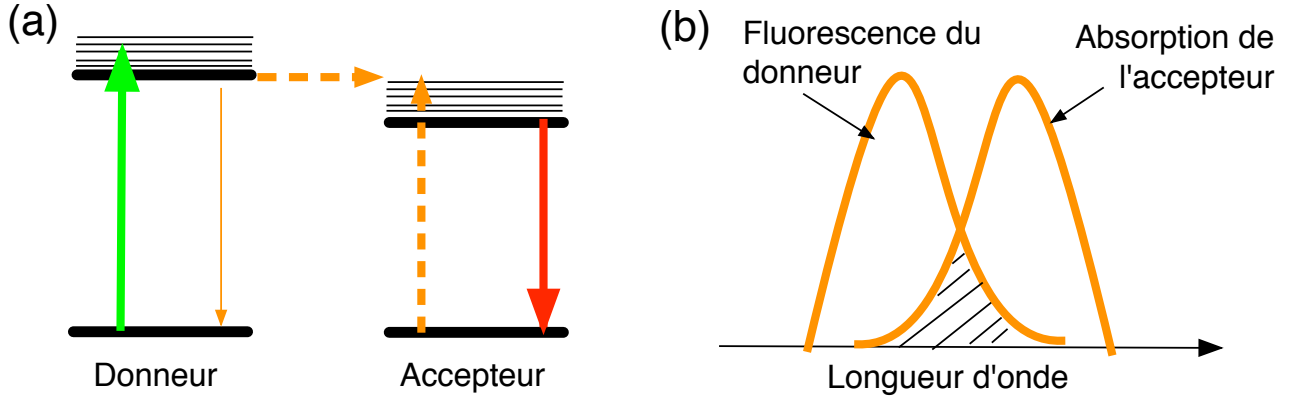


FIG. 1.10 – Schémas de principe du transfert résonant énergie (FRET). (a) Niveaux d'énergie des molécules "donneuse" et "acceptrice". En tiret sont figurées les désexcitations non radiatives. Le donneur, porté dans son état excité par une excitation laser, transfère son excitation de manière non-radiative à l'accepteur qui se désexcite ensuite par fluorescence. La lumière du laser d'excitation n'est pas absorbée par la molécule accepteur. (b) Recouvrement des spectres de fluorescence du donneur et d'absorption de l'accepteur permettant le FRET

d'énergie n'ayant lieu efficacement que lorsque les molécules sont à une distance inférieure à 5-10 nanomètre [46].

La dynamique de ce transfert d'excitation reste cependant assez mal connue. Le groupe d'Hideo MABUCHI (CALTECH, CA, USA) a montré récemment que la mesure des corrélations temporelles de la lumière de fluorescence provenant de l'accepteur et/ou du donneur, par des techniques similaires à celles que nous avons utilisées, conduit à une information pertinente sur cette dynamique [47]. Une intermittence dans le transfert d'énergie a pu ainsi être mise en évidence par la présence d'un groupement de photons sur une échelle de temps courte⁹, dans la fonction d'autocorrélation de l'intensité de la fluorescence de l'accepteur, lorsque l'excitation du donneur est faite avec un laser continu.

Nous pouvons également considérer la fonction d'autocorrélation en intensité croisée

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle I_j(t) I_k(t + \tau) \rangle}{\langle I_j(t) \rangle \langle I_k(t) \rangle},$$

où $j, k = \{1, 2\}$ et I_1 (resp. I_2) représente l'intensité émise par la molécule donneur (resp. accepteur). Cette fonction révèle par sa forme dissymétrique autour du retard nul¹⁰, un phénomène de statistique conditionnelle prédit de longue date [48] et récemment observé pour une cascade d'excitons dans les boîtes quantiques de semiconducteurs InAs [49].

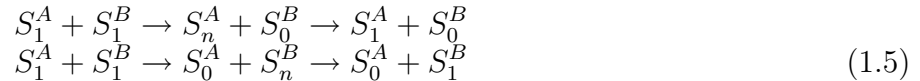
Notre dispositif d'excitation laser impulsif, de collection résolue en temps photon par photon et d'analyse temporelle du bruit en intensité de la fluorescence, pourrait utilement compléter ces études, jusqu'à présent effectuées en régime d'excitation continue.

⁹Le groupement de photon observé à ≈ 5 ns est attribué à un processus de diffusion rapide du fluorophore.

¹⁰La fonction d'autocorrélation croisée $g_{12}^{(2)}(\tau)$ présente un dégroupement de photons aux retards courts négatifs, et un groupement aux retards courts positifs.

Systèmes moléculaires fluorescents multichromophoriques

Dans des molécules comportant plusieurs centres fluorescents, il peut exister un transfert de l’excitation d’un des centres vers un autre voisin, par un processus de couplage dipôle-dipôle analogue au FRET. Le système le plus simple que l’on puisse alors considérer est celui d’un dimère fluorescent, formé de deux molécules identiques A et B reliées l’une à l’autre par un groupement rigide, et distantes de moins d’un rayon de FÖRSTER. Si ce transfert est efficace, on peut alors imaginer différents schémas réactionnels de désexcitation des deux molécules portées simultanément dans leur niveau excité électronique S_1 :



où le niveau S_n correspond à un niveau singulet d’énergie plus élevé que le niveau S_1 , qui se désexcite de manière non-radiative vers le niveau S_1 . La première étape de ce processus est un transfert d’énergie de type Förster alors que la deuxième étape correspond à une désexcitation non-radiative vers le niveau singulet excité de plus basse énergie. À l’issue des deux étapes du processus, il ne reste plus qu’une seule des deux molécules dans l’état excité. Ainsi, un seul photon de fluorescence ne peut être détecté à la fois alors qu’une molécule dimère est initialement excitée. Grâce à ce mécanisme “d’annihilation singulet-singulet”, les photons de fluorescence vont être dégroupés, comme dans le cas d’un fluorophore individuel.

À nouveau, la fonction d’autocorrélation en intensité s’avère bien adaptée à la mise en évidence expérimentale de ce phénomène, comme l’a montré très récemment le groupe de T. BASCHÉ (Mayence) [50]. Les dimères qu’ils ont utilisés sont formés de deux molécules de perylèmonoimide reliées l’une à l’autre par l’un des noyaux benzéniques les constituant.

Nous pensons que ce mécanisme peut également se produire dans des systèmes plus complexes, tels que des nanocristaux organiques fluorescents qui sont présentés au Chapitre 3. Il est également vraisemblable que les mesures de corrélations de photons apporteraient un éclairage sur les mécanismes de transport cohérent d’énergie dans des agrégats moléculaires, comme ceux récemment observés dans la photoluminescence d’une chaîne isolée de polymère conjugué [51].

Analyse de “trajectoires temporelles”

Les avancées des technologies d’acquisition ultra-rapides, permettant notamment la mesure des instants de photodétection avec une grande résolution temporelle, ont également ouvert la perspective d’observer en temps réel des changements de conformations de molécules complexes [52, 53]. À l’opposé des mesures effectuées sur une molécule individuelle, ces changements de conformation conduisent dans les mesures d’ensemble à des déclin de fluorescence multi-exponentiels, dont l’interprétation est souvent délicate.

Ainsi, une première expérience a notamment permis d’observer les changements de conformations de protéines fluorescentes, sur des échelles de temps variant de la centaine de microsecondes à la seconde [54]. Dans l’expérience menée, la durée de vie du niveau excité $\Gamma^{-1}(t)$ a notamment été mesurée à partir des retards, par rapport à l’impulsion excitatrice, de seulement une centaine de photons¹¹. Cette durée de vie peut fluctuer à des échelles de temps plus courtes que celle de la durée d’intégration nécessaire à l’acquisition de la centaine de photons requise.

¹¹Pour ces mesures, la méthode de l’estimateur le plus probable (“Maximum Likelihood Estimation”) a été utilisée [55]. Cette méthode s’est révélée plus appropriée que la méthode de l’ajustement du déclin de fluorescence par une technique de moindre carré [56].

1.7 Conclusion et perspectives

Aussi pour mettre en évidence ces fluctuations, la fonction d'autocorrélation de $\Gamma^{-1}(t)$ a été mesurée. Les temps caractéristiques associés à cette fonction renseignent alors sur la dynamique conformationnelle.

Contrôle de l'orientation du dipôle moléculaire

Pour augmenter l'efficacité des sources de photons uniques moléculaires, il est judicieux d'essayer d'orienter le dipôle de l'état excité de la molécule perpendiculairement à l'axe optique le long duquel est faite la collection de la lumière de fluorescence. Nous avons essayé de forcer une telle orientation, en déposant un film de LANGMUIR BLODGETT (LB) de molécules non fluorescentes d'acide stéarique, dopé avec la molécule de carbocyanine DiIC₁₈ utilisée dans la source de photons uniques moléculaire¹². Nous avons ensuite analysé l'orientation de la molécule par une technique consistant à effectuer une illumination annulaire en masquant le centre du faisceau laser d'excitation pour créer un champ électrique longitudinal, et être ainsi capable de visualiser toutes les orientations moléculaires au foyer de l'objectif de microscope [57]. Le dépôt en film LB n'a cependant pas conduit à une orientation déterministe de la molécule de cyanine, comme nous l'escomptions. Nous pensons que lors du transfert du film sur la lamelle de microscope, les molécules individuelles perdent l'orientation qu'elles adoptent à la surface de l'eau et que le film organisé d'acide stéarique ne suffit pas à maintenir l'orientation d'un tel "défaut" isolé. Nous pensons qu'il est cependant très utile, pour la suite de nos études, de disposer d'un diagnostic d'orientation tri-dimensionnelle de dipôles fluorescents. Nous collaborons en ce sens avec l'équipe de Kamel AIT-AMEUR de l'Université de Caen, avec laquelle nous avons optimisé une technique de génération d'une polarisation radiale du champ au moyen de simples masques de phase [58].

Une autre technique d'orientation physico-chimique du dipôle d'une molécule consiste à utiliser une matrice de cristal liquide. Par sa structuration spontanée, ce cristal permet d'orienter des chromophores dans une direction préférentielle, optimisant ainsi le diagramme de rayonnement vers l'optique de collection et permettant le contrôle de la polarisation des photons émis. Cette idée vient d'être mise en œuvre sur le système formé de molécules d'un cristal liquide cholestérique et de la molécule de colorant de terrylène [59]. Ces travaux préliminaires suggèrent que cette association fluorophore-cristal-liquide est une piste en vue de la réalisation de structures à bande interdite de photons directement couplés à l'émetteur.

Nous avons enfin exploré un autre moyen d'orientation moléculaire induite par les contraintes physico-chimiques. Il s'agit d'utiliser le même type de molécules amphiphiles que celles utilisées pour les films LB, mais pour les incorporer dans des films noir de savon suspendus. La molécule a été choisie pour pouvoir s'incorporer dans les couche de matrice hôte constituée de SDS (*sodium dodecyl sulfate*), qui entourent la mince épaisseur d'eau. Le film étant ultramince (une dizaine de nanomètres d'épaisseur), la molécule n'a alors qu'un faible mouvement de diffusion au sein de la matrice de SDS. Ce mouvement ne peut cependant pas être complètement supprimé. Néanmoins, ces structures présentent d'autres intérêts, en particulier pour l'étude de l'influence des conditions aux limites diélectriques sur les propriétés radiatives d'un dipôle. Ce point sera discuté dans le Chapitre 3.

¹²Ce colorant avait justement été choisi pour ses propriétés amphiphiles. En effet, la molécule de DiIC₁₈ est munie de deux longues chaînes aliphatiques en C₁₈, perpendiculaires à l'axe de délocalisation de la charge. À la surface de l'eau de la cuve utilisée pour l'épandage du film LB, cet axe et par conséquent le dipôle de la molécule, doivent être parallèles au plan du film.

Retombées de ces recherches pour mes activités d'enseignement Le savoir-faire acquis dans la fabrication de film de Langmuir ainsi que les contacts avec la société NIMA fabriquant la cuve et les capteurs utilisés au laboratoire, m'ont permis de mettre au point une expérience sur la réalisation d'un film monomoléculaire à la surface de l'eau. Cette manipulation a été proposée dans le cadre du concours de l'épreuve de Travaux Pratiques commune aux trois ENS, pour le concours d'entrée en première année (groupe PC). À partir des mesures expérimentales et à l'instar de Benjamin FRANKLIN [60], le candidat pouvait en déduire une estimation de la taille d'une molécule.

On trouvera dans **l'annexe B** la reproduction de l'énoncé de ce sujet ainsi que les éléments de corrections fournis à l'ensemble des examinateurs.

Chapitre 2

Fluorescence de centres colorés N-V dans le diamant

Dans ce chapitre nous présentons les études que nous avons menées sur la fluorescence de centres colorés du diamant : le centre NV, correspondant à l'association d'une impureté d'azote et d'une lacune dans la maille cristalline [61] et pouvant être détecté à l'échelle du centre unique [7]. À température ambiante, ce centre coloré possède une structure de niveaux analogue à celle des molécules de colorant, de sorte que le même schéma d'excitation que celui appliqué aux molécules pour leur faire émettre des photons un par un s'applique. Contrairement aux systèmes moléculaires étudiés, le centre NV est parfaitement photostable à température ambiante. Il est par conséquent adapté à une mise en œuvre dans un dispositif de cryptographie quantique à photons uniques [62].

Le travail que nous avons mené prolonge celui réalisé entre 1999 et 2002 dans le groupe d'Optique Quantique dirigé par Philippe GRANGIER au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCFIO)[63].

Je décris tout d'abord comment, à partir de la source de photons uniques reposant sur la fluorescence d'un centre NV unique, nous avons réalisé un système complet de distribution quantique de clé de cryptage, fonctionnant en espace libre entre deux ailes du bâtiment de l'Institut d'Optique. Les résultats obtenus montrent l'avantage en terme de sécurité d'une telle source, par rapport à l'utilisation d'impulsions lasers atténuées.

Je présente ensuite les premiers résultats que nous avons obtenus pour améliorer les performances de cette source de photons uniques. En couplant un centre coloré unique au mode de résonance d'une microcavité planaire, nous parvenons à réduire la largeur de son spectre d'émission. Ceci devrait faciliter le filtrage des photons provenant de la source de ceux provenant du fond. De façon concomitante, le diagramme de rayonnement de l'émetteur couplé à la microcavité est rendu fortement directionnel, facilitant ainsi une collection efficace des photons émis.

2.1 Le centre coloré N-V dans le diamant

Je me contenterai ici d'une brève description des propriétés des centres colorés N-V et de la source déclenchée de photons uniques reposant sur leur excitation impulsionnelle. Le lecteur désireux d'en savoir plus peut se référer à la thèse d'Alexios BEVERATOS [63].

2.1.1 Structure des niveaux d'énergie

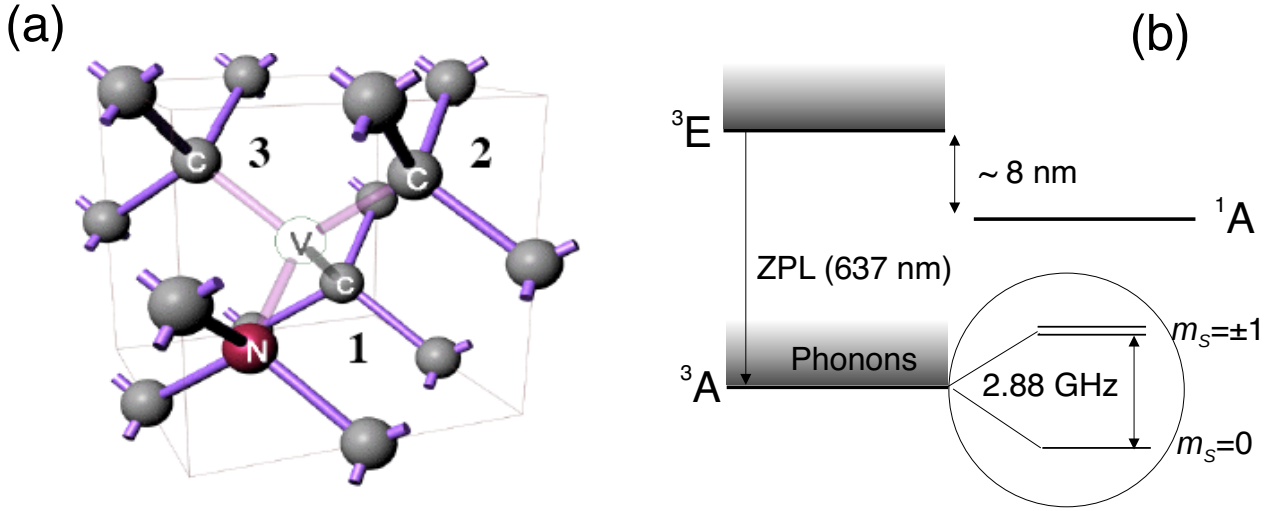


FIG. 2.1 – (a) Centre coloré N-V dans la maille cristalline du diamant, formé d'un défaut d'azote (N) voisin d'une lacune (V="vacancy"). (b) Système des niveaux d'énergie du centre coloré NV. Les états fondamental et excité sont des états triplets, respectivement dénotés ^3A et ^3E dans la nomenclature associée à la symétrie cristalline C_{3v} , l'axe principal de symétrie C_3 étant le long de la direction N-V. En gris sont représentés les niveaux vibrationnels excités. La raie "zéro phonon" (ZPL) correspondant à la transition entre sous-niveaux vibrationnels de plus basse énergie, est à la longueur d'onde $\lambda = 637$ nm. La dégénérescence de la structure de spin dans l'état fondamental ^3A est partiellement levée par les contraintes mécaniques du cristal, conduisant à un écart de fréquence entre les états $m_S = \pm 1$ et $m_S = 0$ de 2.88 GHz. Le centre coloré dans son état excité peut basculer vers l'état "noir" singulet ^1A . Ce passage s'accompagne d'une interruption de la fluorescence.

Le centre NV correspond à l'association dans deux sites adjacents de la maille cristalline du diamant d'une impureté atomique ^{14}N d'azote en substitution, et d'une lacune (V, pour "vacancy") comme indiqué sur la figure 2.1(a). Il a été montré par des techniques de résonance paramagnétique électronique, combinées à une détection optique, que le centre NV se comporte comme un *défaut paramagnétique*¹ et que le niveau ^3A est bien le niveau fondamental [65]. Cette propriété le distingue fortement des molécules fluorescentes de colorant, pour lesquelles le niveau fondamental est un niveau singulet de spin, tous les électrons étant dans ce cas appariés deux à deux.

Comme représenté sur la figure 2.1(b), les niveaux fondamental et excité correspondent à un état triplet du spin électronique. Ces deux niveaux sont fortement couplés par une transition dipolaire électrique, dont la raie à zéro phonon est située à une énergie de 1.945 eV (soit $\lambda = 637.7$ nm).

Notons que de tels centres colorés existent naturellement dans le diamant dit de type Ib² mais en très faible proportion. Afin d'augmenter leur concentration, il est nécessaire de créer

¹Il a été en outre prouvé par des techniques de diffraction de neutrons, que le centre NV auquel nous nous intéressons porte une charge négative [64].

²Ce type de diamant contient des impuretés d'azote placées de façon prédominante en substitution, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 500 ppm. Très peu (environ 0.1%) de diamants naturels appartiennent à cette catégorie. En revanche, presque tous les diamants synthétiques sont de type Ib.

2.1 Le centre coloré N-V dans le diamant

des lacunes supplémentaires par irradiation électronique. Le groupe de Jörg WRACHTRUP (Université de Stuttgart) fut le premier à montrer qu'un dosage adéquat de la dose d'irradiation permettait de créer des centres NV uniques, suffisamment bien séparés les uns des autres pour pouvoir être observés individuellement à température ambiante par microscopie confocale [7]. Tous les échantillons de diamant que nous avons utilisés ont également subi au préalable une telle irradiation par faisceau d'électrons, suivi d'un recuit à une température d'environ 850°C.

2.1.2 Détection d'un centre NV et fabrication des échantillons

Efficacités de détection

Le groupe d'Optique Quantique du LCFIO a testé différentes configurations "objectif de microscope-échantillon", dans le but d'optimiser l'efficacité de collection de la fluorescence provenant d'un centre NV unique. Le tableau 2.1 en présente un récapitulatif. Des "wafer" de diamant massif de type Ib d'épaisseur 100 μm ont d'abord été utilisés. Cependant, compte tenu de l'indice de réfraction de 2.4, la réflexion totale à l'interface diamant-air a lieu pour un angle d'incidence de seulement 24.6°. La lumière de fluorescence d'un centre unique situé dans le diamant massif en sort difficilement par les faces parallèles, au-dessus desquelles nous plaçons l'objectif de microscope utilisé pour collecter les photons émis.

Type d'échantillon	Type d'objectif de microscope	Efficacité totale de détection
<i>Diamant massif</i> ("wafer" de dimensions 1.5 mm×1.5 mm×0.1 mm) déposé sur une lamelle de silice	à immersion (Zeiss, ×100, ON=1.3)	$\approx 0.5\%$ ([63],p.67)
<i>Nanocristaux</i> de diamant dans une couche mince polymère, déposés sur une lamelle de silice	à immersion (Zeiss, ×100, ON=1.3)	$\approx 0.7\%$ ([63],p.67)
<i>Nanocristaux</i> de diamant dans une couche mince polymère déposé sur miroir de Bragg ($R = 99.99\%$ à 690 nm)	à air (sans liquide d'indice) "métallographique" (Olympus, ×100, ON=0.95)	$\approx 1.6\%$ ([63],p.104)

TAB. 2.1 – Récapitulatif des différentes configurations testées au laboratoire LCFIO, en vue d'une optimisation de la collection de la fluorescence d'un centre NV unique au moyen d'un objectif de microscope.

Pour pallier à ce défaut, le groupe d'Optique Quantique a eu l'idée remplacer les "wafers" de diamant massif par des nanocristaux dont la dimension est inférieure à la longueur d'onde. Les nanocristaux, dont la taille moyenne est de l'ordre de 90 nm, sont mélangés à une concentration nanomolaire à un polymère transparent, puis sont ensuite déposés en couche ultra-mince sur le substrat, comme nous l'expliquons plus en détail dans le §2.1.2 suivant. À cette échelle, tout se passe comme si le centre NV rayonne dans le milieu diélectrique qui entoure le nanocristal. Ainsi, l'angle solide sous lequel la lumière de fluorescence peut être maintenant collectée est essentiellement fixé par l'ouverture numérique de l'objectif de microscope et n'est plus contraint par la forte réfraction qui a lieu à l'interface diamant-air [66].

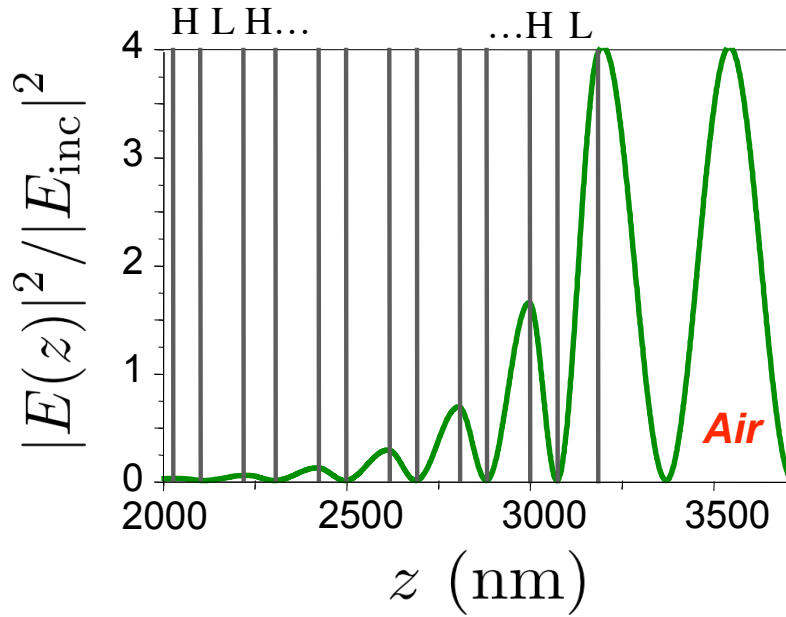


FIG. 2.2 – Structure du miroir de Bragg sur lequel sont déposés les nanocristaux de diamant. Ce miroir est formé d’une alternance d’une couche diélectrique H d’indice de réfraction élevé (oxyde de niobium Nb_2O_5 , $n_H = 2.39$) et d’une couche L d’indice de réfraction plus faible (silice SiO_2 , $n_L = 1.45$). En vert, est représenté le module au carré du champ électrique en fonction de la position z sur un axe perpendiculaire à la surface du miroir. Cette courbe résulte d’une modélisation de la structure utilisant la technique des matrices de transfert [67, 68]. La réflectivité théorique du miroir prédite par le modèle est de 99.9996% à 690 nm, tandis que le fabricant garantit une valeur minimale de 99.99%.

La meilleure efficacité de collection, de l’ordre de 1.6%, est obtenue lorsque les nanocristaux sont déposés sur un miroir de Bragg “ R_{max} ” constitué d’une alternance de couches de silice SiO_2 et d’oxyde de niobium Nb_2O_5 , matériaux qui s’avèrent être les moins fluorescents pour fabriquer de tels miroirs. Ce miroir, fabriqué pour les besoins de l’expérience par la société LAYERTEC (Allemagne), a une réflectivité maximale de 99.99% à la longueur d’onde de 690 nm qui correspond au pic d’émission du centre NV (fig.2.3(b)). Le miroir est recouvert d’une couche supplémentaire de silice dont l’épaisseur est déterminée pour que l’amplitude du champ de la fluorescence soit maximale à une distance de 25 nm au dessus de la surface. Cette distance correspond à la position moyenne d’un centre coloré supposé se trouver au centre du nanocristal de taille 50 nm déposé à la tournette sur la surface, .

La structure du miroir, représentée sur la figure 2.2, permet d’optimiser la collection des photons émis, dans la configuration de microscopie inversée où l’excitation et la détection sont effectuées à travers le même objectif de microscope. Avec un objectif métallographique à air ($\times 100$, $\text{ON}=0.95$, distance de travail ≈ 0.1 mm), les taux de comptage typiques obtenus à saturation de la fluorescence d’un centre NV unique sont de l’ordre de 80 kcoups/s à la cadence d’excitation de 5.3 MHz. Ces valeurs correspondent à une efficacité quantique globale $\eta \approx 1.5\%$. On notera que cette efficacité est sensiblement inférieure à celle de 4.5% obtenue avec une molécule individuelle, les raisons d’un tel écart n’étant pas encore bien comprises.

2.1 Le centre coloré N-V dans le diamant

Préparation des échantillons utilisant des nanocristaux de diamant

La technique de préparation utilisée est originale. Elle a été mise au point par Thierry GACOIN du Groupe de Chimie Physique au LPMC, École Polytechnique. Un gramme de poudre commerciale de diamant synthétique de type Ib (taille “0.5 μm ”) est tout d’abord irradiée pour créer des lacunes, puis recuit³. Ce processus conduit à la formation de centres NV stables dans la maille cristalline des nanocristaux de diamant.

La poudre est ensuite dispersée dans un polymère en solution (polyvinylpyrrolidone 1% en masse dans le propanol) à l’aide d’ultrasons. Le polymère utilisé a été choisi pour ses propriétés stabilisatrices de la solution colloïdale de nanocristaux ainsi formée. Cette étape de désagrégation constituait la difficulté principale qu’il fallait vaincre pour disposer de nanocristaux bien isolés les uns des autres. Une centrifugation à 11000 tours/min pendant 30 minutes permet ensuite de sélectionner en taille les plus petit cristaux, aboutissant à une distribution en taille de 90 ± 30 nm. La solution centrifugée est finalement déposée à la tournette sous la forme d’un film mince d’épaisseur de l’ordre de 30 nm, sur une lamelle de silice ou bien directement sur le miroir de Bragg utilisé pour optimiser la collection des photons (fig.2.2).

Durée de vie radiative et milieu diélectrique

Le groupe d’Optique Quantique a remarqué que la durée de vie de l’état excité du centre NV était notablement modifiée lors du passage du matériau massif, dans lequel elle vaut environ 11 ns, aux nanocristaux [66] où elle vaut en moyenne 20 ns. Cette durée de vie possède cependant une grande dispersion⁴ d’un centre coloré à l’autre, comme le montre la figure 2.3(b).

Cette modification de durée de vie est attribuée au changement d’indice de réfraction n du milieu diélectrique entourant le centre NV, paramètre qui intervient directement dans l’expression du taux d’émission spontanée. Ainsi, le taux d’émission spontanée d’un centre NV dans le nanocristal vaut $\Gamma_n = n\Gamma_v$, où Γ_v est son taux d’émission spontanée dans le vide. Compte tenu de la taille sub-longueur d’onde des nanocristaux, on peut en effet considérer que l’émission des centres NV qu’ils contiennent se fait comme dans le milieu qui entoure les nanocristaux, à savoir un demi-espace d’air et l’autre de silice (ou des multicouches diélectriques, si le dépôt est fait sur un miroir de Bragg). Cette interprétation conduit à un assez bon accord quantitatif pour la modification de la durée de vie. Cependant, des études plus approfondies sont nécessaires afin de rendre compte de la grande dispersion des durées de vie observées pour les centres NV dans les nanocristaux.

Ces études pourraient en particulier révéler la nécessité de prendre aussi en compte un facteur de correction lié au *champ local*. Ce dernier a pour but de corriger le champ électromagnétique pour estimer celui qui est effectivement “vu” par les émetteurs. Cette correction dépend de l’environnement immédiat, à l’échelle du nanomètre, du centre émetteur. Le groupe d’Optique Quantique avait estimé que ce facteur ne changeait pas en passant du matériau massif aux nanocristaux. Des expériences complémentaires permettront de vérifier la dépendance vis-à-vis de l’indice de réfraction des milieux environnant le cristal. Nous avons commencé ce travail expérimental en étudiant la modification de la durée de vie de centres NV dans des nanocristaux déposés sur des substrats d’indice de réfraction variés, pour des valeurs allant de 1.45 à 1.7).

³La dose d’irradiation appliquée est de l’ordre de 3×10^{17} e⁻/cm², avec des électrons d’énergie 1.5 MeV. Le recuit est fait à une température d’environ 850°C, pendant 2 heures.

⁴Cette large distribution rend probablement compte de la dispersion en position du centre NV au sein des nanocristaux, de l’orientation de leur dipôle de fluorescence, ainsi que de la dispersion en taille de ces cristaux.

2.2 Source de photons uniques utilisant le centre NV

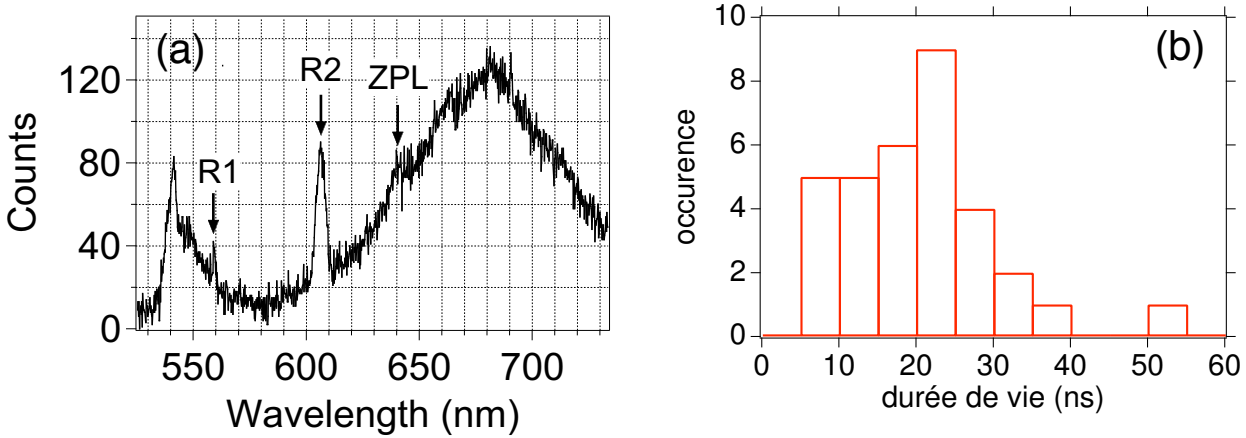


FIG. 2.3 – (a) Spectre de fluorescence d'un centre NV unique dans un nanocristal de diamant, mesuré à température ambiante [69]. Le centre coloré est excité en éclairage continu à $\lambda = 514.5$ nm et à une puissance d'excitation de 10 mW. Ce spectre a été obtenu à l'aide du spectrographe imageur + matrice CCD représenté sur la figure 1.3. On devine la raie à zéro phonon (ZPL) et plus nettement les deux raies de diffusion Raman R1 et R2 respectivement à un et deux phonons, qui proviennent de la matrice cristalline de diamant. La remontée du spectre pour $\lambda < 550$ nm provient de lumière parasite à 514.5 nm diffusée dans le spectrographe. (b) Distribution de la durée de vie de l'état excité de centres NV uniques dans des nanocristaux de diamant, lorsque ceux-ci sont déposés sur un miroir de Bragg. Pour les 33 centres uniques étudiés, la valeur moyenne de la durée de vie est de 20 ns et l'écart-type est de 10 ns .

Le centre NV absorbe efficacement dans le vert (≈ 500 nm) et émet sa fluorescence sur une large bande (≈ 70 nm FWHM) centrée autour de 690 nm comme cela apparaît sur la figure 2.3(a).

Les photons uniques déclenchés utilisant le centre coloré du diamant sont produits selon le même schéma d'excitation que celui décrit au §1.4.1 pour les systèmes moléculaires. Les impulsions de pompe nécessaires à la saturation de la transition du centre NV, doivent être cependant plus énergétiques ($E_p \approx 1$ nW) que celles utilisées pour les molécules, probablement à cause d'une plus faible section efficace d'absorption. De telles énergies étant inaccessibles avec des lasers commerciaux dans le vert, l'équipe du LCFIO a développé une source à 532 nm adaptée à cette excitation impulsionnelle des centres NV [63]. La durée des impulsions est de 0.8 ns à une cadence de répétition ≈ 5 MHz, et l'énergie maximale par impulsion est de 1 nJ. Un exemple d'histogramme des retards entre photons consécutifs que nous obtenons dans les conditions de fonctionnement en source déclenchée de photons uniques, est donné par la figure 2 de l'article [70], reproduit dans l'annexe A.

2.3 Distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques

2.3.1 Distribution quantique de clé de cryptage

La distribution quantique de clé de cryptage couramment désignée par l'acronyme QKD pour "Quantum Key Distribution", peut être considérée comme le premier exemple pratique de traitement quantique de l'information⁵, domaine qui connaît actuellement un essor considérable. Je me contente ici d'une introduction sommaire à ce sujet, sur lequel une revue très détaillée est parue récemment [73].

Le but recherché dans ces systèmes de cryptographie est que deux protagonistes, "Alice" et "Bob", arrivent à partager une clé totalement secrète avec laquelle ils pourront ensuite s'échanger des informations codées. Le principe de la distribution de clé réside dans l'utilisation d'un "canal de transmission quantique", les bits transmis étant codés sur des états quantiques. Les lois de la physique quantique ont alors pour conséquence que toute tentative d'espionnage du canal quantique par "Eve"⁶ perturbera nécessairement la transmission et pourra ainsi être détectée.

La plupart des expériences de cryptographie quantique fonctionnant en régime de comptage de photons reposent sur l'utilisation d'impulsions laser suffisamment atténuées pour qu'il y ait une faible probabilité d'avoir plus d'un photon par impulsion⁷. Comme nous l'avons décrit au chapitre précédent, la distribution $P(n)$ du nombre n de photons dans de telles impulsions "classiques" obéit à la loi de Poisson. Ainsi, pour un nombre moyen de photons par impulsion typique $\langle n \rangle = 0.1$, $P(0) = 90\%$, $P(1) = 9.0\%$ et $P(2) = 0.4\%$, $P(3) = 0.02\%$. . . Le simple calcul montre que la probabilité d'une impulsion multiphotonique n'est pas négligeable en comparaison des impulsions ne contenant qu'un photon.

Différents schémas d'attaque par Eve [75, 76] lui permettent en principe d'obtenir une partie de l'information détenue par Alice et Bob à travers ces impulsions "multi-photoniques". Eve peut en effet extraire l'un des photons des impulsions multiphotoniques pour obtenir de l'information, sans pour autant être détectée par Alice ou Bob. La sécurité de la transmission n'est ainsi plus parfaitement garantie et on comprend tout l'intérêt des sources de photons uniques.

Notons cependant que dans la réalisation pratique d'une expérience de cryptographie quantique, et cela quelle que soit la source utilisée, des erreurs surviennent durant la transmission : codage erroné d'un état quantique par Alice, erreur de lecture par Bob, pertes en lignes, coups d'obscurité des détecteurs, etc. Ces erreurs, quantifiées par le "Quantum Bit Error Rate" (QBER), doivent toutes être potentiellement imputables à Eve. Aussi, la construction d'une clé secrète partagée entre Alice et Bob doit prendre en compte, non seulement la fraction d'événements multiphotoniques⁸, mais aussi le QBER. L'utilisation d'une source de photons uniques à la place d'impulsions laser atténuées n'est donc pas systématiquement un gage de

⁵La première expérience réalisée dans ce domaine le fut en 1989 par C. BENNETT et Gilles BRASSARD, au IBM J. Watson Research Centre [71]. Le taux de transmission de la clé sûre était de 10 bits/s, et la distance entre Alice et Bob valait 32 cm. Une autre version de cette expérience fut réalisée en 1992 par les mêmes auteurs [72].

⁶Nom dérivé de l'anglais "eavesdropper" : celui qui écoute aux portes.

⁷Deux systèmes sont majoritairement utilisés : ceux dans lesquels Alice envoie des impulsions atténuées, et les systèmes utilisant des paires de photons intriqués ou "états de Bell". Dans ce deuxième cas, la détection d'un photon chez Bob conditionne simultanément la détection du photon auquel il est intriqué chez Alice [74].

⁸En pratique, ce paramètre peut être évalué numériquement par la mesure de l'aire du pic $g^{(2)}(0)$, normalisée par rapport à une référence poissonnienne [33].

sécurité si le QBER dépasse une valeur limite, laquelle dépend en pratique du niveau de sécurité visé.

2.3.2 Réalisation expérimentale “en plein air”

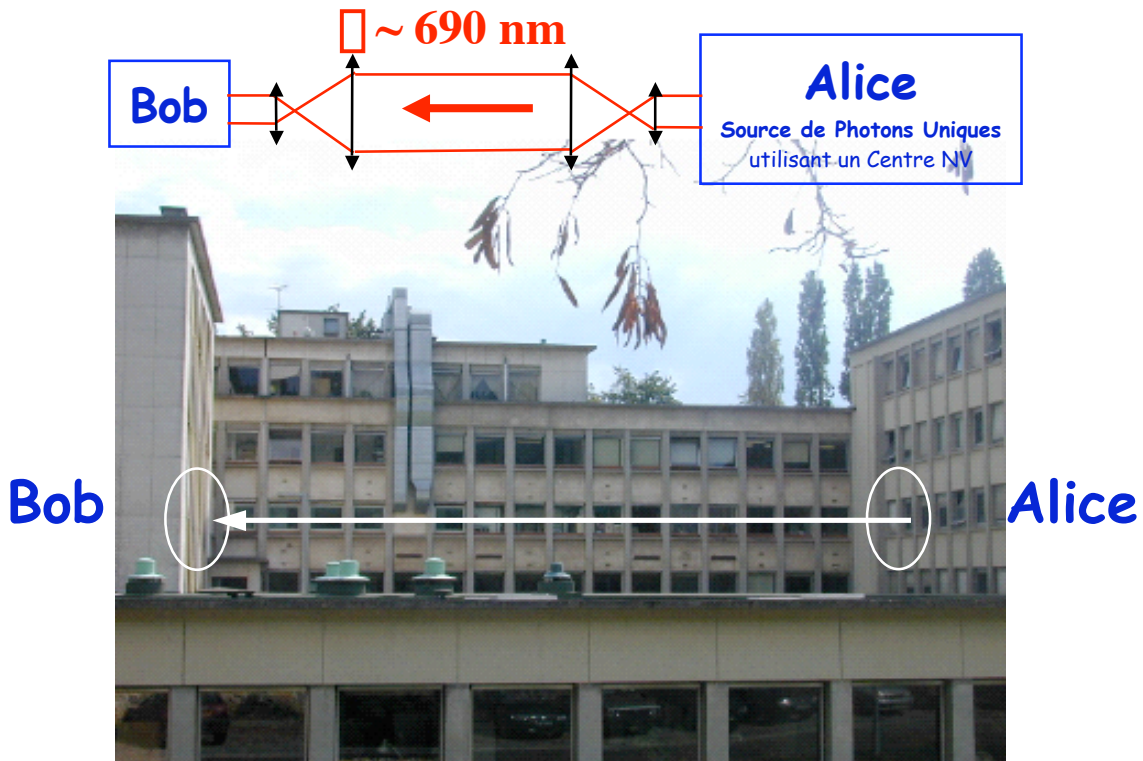


FIG. 2.4 – Disposition relative d’Alice et Bob à l’Institut d’Optique, dans l’expérience, réalisée en octobre 2003, de distribution quantique de clé de cryptage en plein air. Alice et Bob sont séparés par une distance de 30 m.

Dispositif expérimental

En reprenant et modifiant un dispositif ayant conduit à la première démonstration de principe d’une distribution quantique de clé de cryptage avec une source de photons uniques [62], nous avons mené une nouvelle expérience de QKD, dans des conditions plus réalistes de fonctionnement. La transmission a eu lieu en plein air entre deux ailes du bâtiment de l’Institut d’Optique à Orsay (figure 2.4), où nous avons disposé respectivement Alice et Bob. Chez Alice, nous utilisons la source de photons uniques reposant sur le centre NV. Un cube polariseur placé en sortie de la source assure que tous les photons émis ont la même polarisation. Afin de vérifier que l’on a bien des photons uniques, la voie en réflexion du cube polariseur est utilisée pour envoyer le flux produit sur un montage de mesure de corrélations de photons. L’expérience s’est déroulée de nuit mais dans des conditions normales de luminosité nocturne citadine, avec un éclairage public et la lumière diffusée par la Lune.

2.3 Distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques

Pour cette expérience, nous avons choisi de suivre de manière fidèle le protocole⁹ de transmission proposé par C. BENNETT et G. BRASSARD en 1984 [78, 71]. Chaque photon unique polarisé traverse un modulateur électro-optique qui permet, par l'application d'une tension choisie par Alice, de transformer sa polarisation en l'une quelconque des quatre polarisations du protocole BB84. Le photon est ensuite transmis à Bob au moyen d'un système afocal grossissant qui permet de réduire la divergence du faisceau. Nous nous sommes attachés à obtenir de très faibles taux d'erreur de codage et de détection des quatre états choisis pour le codage en polarisation des photons. Nous avons ainsi obtenu un QBER de 1.7%, le plus bas qui ait été obtenu dans une expérience de cryptographie quantique utilisant une source de photons uniques.

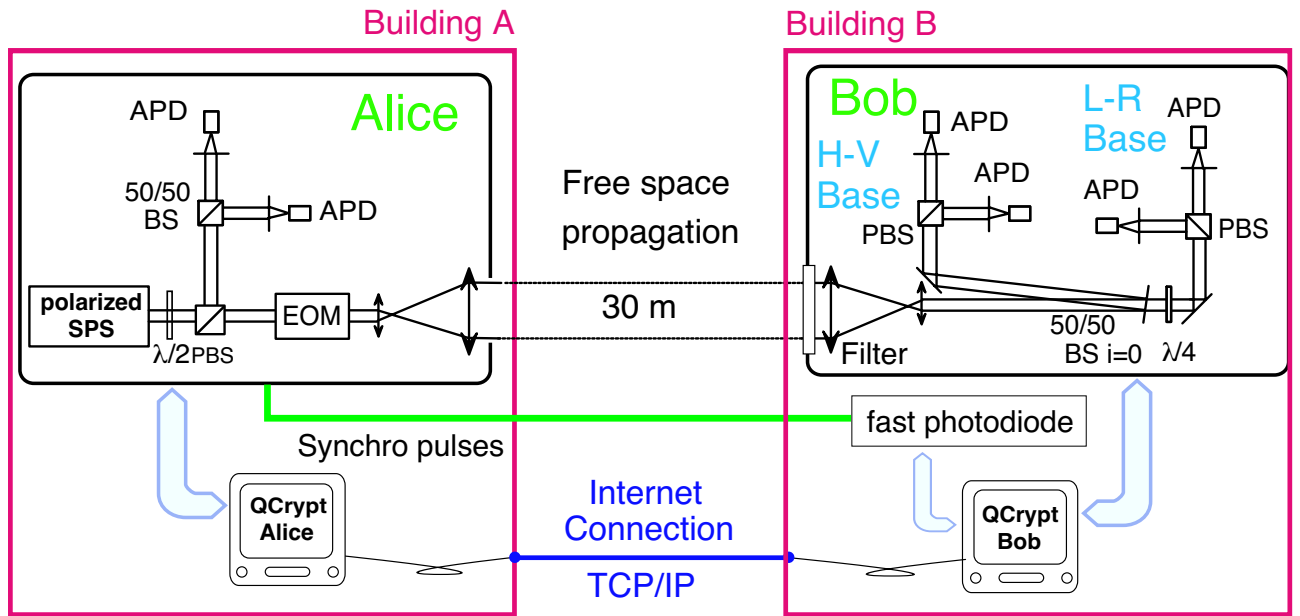


FIG. 2.5 – Montage pour l'expérience de cryptographie quantique avec une source de photons uniques. APD : photodiodes à avalanche en régime de comptage de photons ; PBS : cube séparateur de polarisation ; EOM : modulateur électro-optique ; 50/50 : lame semi-réfléchissante ; $\lambda/4$: lame quart d'onde.

Le dispositif expérimental, schématisé figure 2.5, est composé de deux montages indépendants, l'un correspondant à Alice, l'autre correspondant à Bob. Chacun est contrôlé par un ordinateur. Le canal de communication quantique consiste en la transmission de photons polarisés d'Alice vers Bob à l'air libre ; le canal de communication classique utilise le réseau Internet. Les phases de réconciliation et de purification (cf. encadré 2 de l'article à paraître dans "Image de la Physique", reproduit dans l'annexe A) sont effectuées automatiquement *via* Internet au moyen du programme «QuCrypt», développé par L. SALVAIL à l'Université de Aarhus (Danemark), installé sur chaque ordinateur. Pour ce post-traitement des données, nous avons pris en compte les avancées théoriques récentes en matière de sécurité des protocoles de cryptographie quantique [75].

L'électronique de contrôle d'Alice permet d'envoyer des séquences durant 0,2 s, correspondant à un million d'impulsions d'excitation et, pour chacune de ces impulsions, à un état

⁹Ce protocole est expliqué dans l'encadré n°2 de l'article de vulgarisation que Gaétan MESSIN et moi-même avons rédigé pour *Images de la Physique* [77].

aléatoire du modulateur électro-optique, mémorisé dans l'ordinateur d'Alice. Seul un petit nombre de ces impulsions correspond effectivement à l'émission d'un photon unique polarisé vers Bob : une partie est perdue dans la source elle-même au niveau de la collection par l'objectif de microscope, une autre partie est perdue lors de la polarisation des photons uniques et quelques photons sont perdus ensuite à cause des facteurs de transmission de divers éléments optiques. Finalement, environ 25 000 photons sont réellement envoyés vers Bob.

Chez Bob, situé à 30 mètres d'Alice et dans une autre aile du bâtiment, un filtre optique passe-haut, coupant les longueurs d'onde inférieures à celles des photons uniques, permet d'éliminer une grande partie de la lumière ambiante. Cela est suffisant pour faire fonctionner le dispositif en extérieur de nuit, en présence d'éclairage public. Un dispositif afocal identique à celui d'Alice collecte les photons uniques et les dirige vers une lame semi-réfléchissante. Cette lame envoie chaque photon vers l'un ou l'autre des deux systèmes de lecture de l'information correspondant soit à la base linéaire, soit à la base circulaire. C'est ainsi que Bob choisit aléatoirement une base de décodage pour chaque photon. Pour chacune des deux bases, un séparateur de polarisation et deux photodiodes à avalanche identiques à celles se trouvant chez Alice permettent de mesurer l'état de polarisation du photon reçu. Un système d'acquisition électronique permet de stocker les résultats de ces mesures dans l'ordinateur de Bob. À cause des pertes optiques et de l'efficacité quantique des détecteurs (environ 60%), seulement 30% des photons envoyés sont ainsi mesurés par Bob. Ces opérations constituent la première étape du protocole BB84. Elles donnent lieu à une clé brute d'environ 7500 bits pour une séquence d'une durée de 0,2 s.

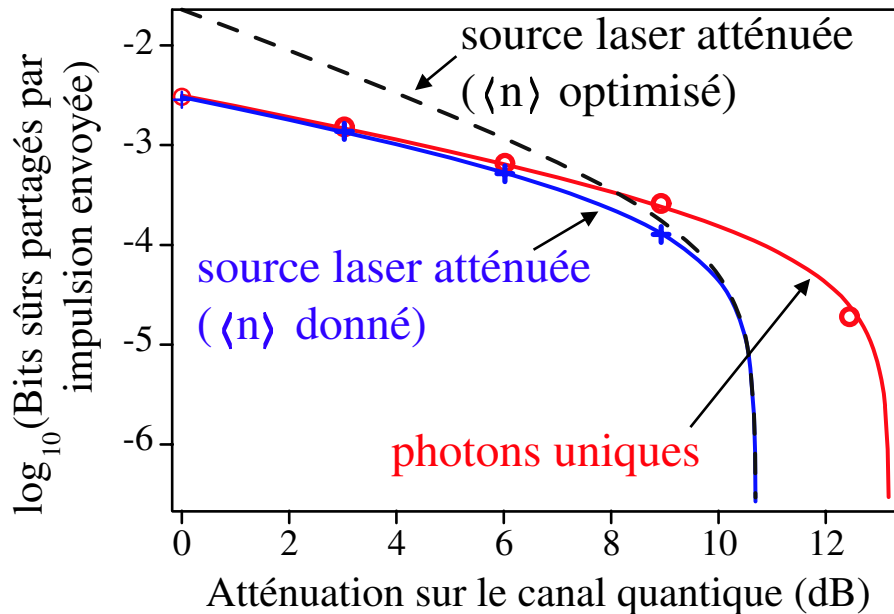


FIG. 2.6 – Comparaison des performances d'un système de distribution de clé utilisant soit des photons uniques, soit des impulsions atténuées. Les points de mesures expérimentales sont indiqués par un cercle ou une croix. Les deux courbes en traits pleins sont des ajustements avec le modèle de sécurité de la Réf.[75] et pour les mêmes paramètres expérimentaux (en particulier le même nombre de photons moyen par impulsion sortant de la source). La courbe en tirets correspond au cas où, pour optimiser le taux de bits sûrs, le nombre moyen de photons par impulsions laser atténuées $\langle n \rangle$ est un paramètre ajusté.

Performances

La réconciliation conduit à une clé filtrée d'environ 3700 bits. En pratique, plusieurs séquences sont échangées. Certaines sont utilisées pour calibrer le taux d'erreur dont la valeur était inférieure à 2% lors de nos expériences. On peut alors procéder à la phase mathématique de purification (correction des erreurs et amplification de confidentialité). À la fin de cette phase, la clé secrète purifiée contient environ 3000 bits par séquence, soit un taux de transmission de clé partagée de l'ordre de 15 kbits/s sur le canal quantique.

Finalement, l'intérêt de l'utilisation d'une source à photons uniques est illustré par la figure 2.6. Elle représente le taux de bits secrets en fonction de pertes par atténuation introduites sur la ligne de transmission afin de simuler une propagation à grande distance. On constate qu'une source d'impulsions atténuées ne permet plus de transmettre une clé en présence d'une atténuation de 12 dB, qui correspond à une perte de 93.7% simulant la propagation sur une longue distance, alors que ceci est encore possible avec notre source de photons uniques [70]. On notera que cette valeur caractéristique de l'atténuation correspond à une propagation des photons sur une distance de 300 km à travers l'atmosphère dans le domaine spectral d'émission du centres NV. Un tel dispositif de cryptographie quantique à photons uniques pourrait ainsi fonctionner entre Alice sur la Terre, et Bob embarqué sur un satellite [79]. . .

Notons que dans le cas de la source d'impulsions atténuées, le nombre moyen de photons par impulsion $\langle n \rangle$ est facilement contrôlé expérimentalement. Ce nombre peut ainsi être optimisé pour chaque valeur de l'atténuation afin de produire le taux de bit secrets le plus élevé compatible avec les contraintes de sécurité que nous nous fixons (courbe en tirets noirs sur la figure 2.6). Malgré cette optimisation, la source de photons uniques présente toujours un avantage sur la source d'impulsions atténuées lorsque l'atténuation ajoutée sur la ligne est suffisamment grande. En effet, dans le cas de la source de laser atténuée, au delà d'une atténuation de l'ordre de 11 dB (voir Fig.2.6), l'espion Eve peu réaliser une "attaque" sur les impulsions contenant plus d'un photon sans perturber la transmission. Il "suffit" à Eve d'extraire l'un des photons de l'impulsion, de le stocker dans une mémoire quantique en attendant que le choix de base soit fait chez Bob, et une fois ce choix fait, de lire l'état de polarisation du photon stocké. Ce type d'attaque est impossible avec une source de photons uniques, ce qui explique qu'une atténuation plus grande soit supportée.

2.3.3 Perspectives

Nous envisageons de prolonger ce travail en étudiant un autre type de centres colorés du diamant. Ces centres, qui viennent d'être isolés à l'échelle unique dans l'équipe de Fedor JELEZKO et Jörg WRACHTRUP [80], ont un spectre d'émission d'une largeur de seulement 1.2 nm à *température ambiante* (figure 2.7(b)), l'essentiel de la fluorescence étant concentré dans la raie à zéro-phonon à la longueur d'onde de 802 nm. Ce centre, nommé NE8, est un complexe associant un atome de nickel et quatre impuretés d'azote (fig.2.7(a)) dans du diamant massif naturel de type IIa.

Un filtrage sélectif efficace de la raie zéro phonon par rapport au reste de la lumière ambiante pourra ainsi être réalisé au niveau du détecteur, avec de faibles pertes. Nous pensons qu'il pourrait conduire à un système de cryptographie quantique pouvant fonctionner de jour. L'émission à 800 nm du centre NE8 est également bien adaptée à la propagation dans l'air¹⁰ et

¹⁰On notera que des systèmes commerciaux émetteur/récepteur utilisant la propagation laser dans l'espace libre permettent déjà la mise en réseaux d'ordinateurs situés dans des immeubles mitoyens.

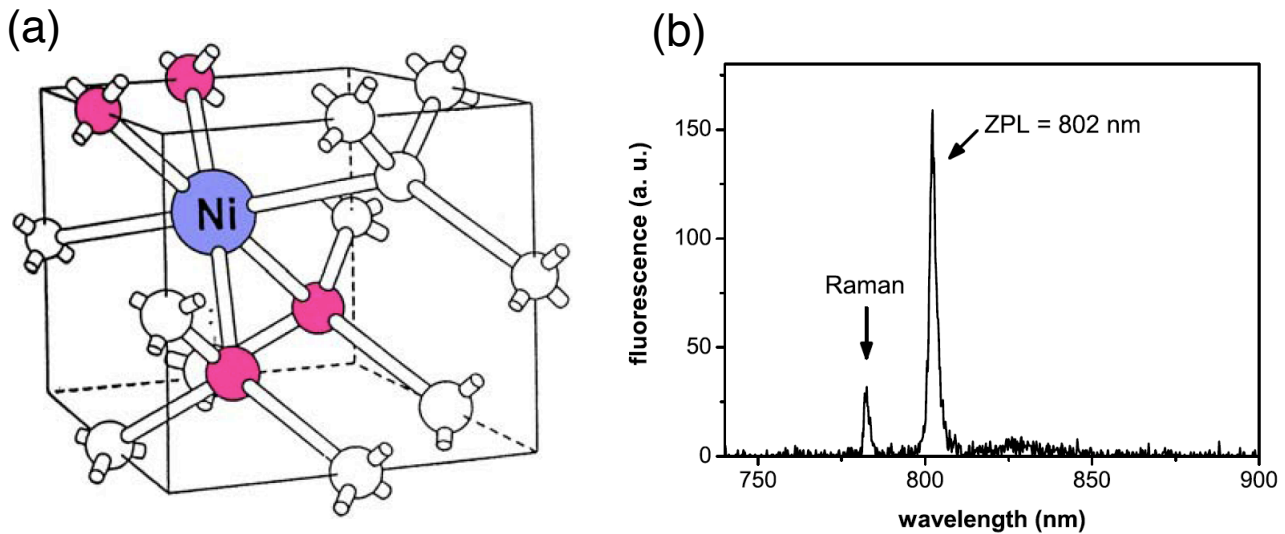


FIG. 2.7 – (a) Centre coloré NE8 dans la maille cristalline du diamant. Le centre NE8 est un complexe associant un atome de nickel (en mauve) et 4 atomes d’azote (en rose) voisins. (b) Spectre de fluorescence du centre NE8 excité par un laser continu à 710 nm (figures d’après la réf.[80]).

dans certains réseaux de fibres optiques.

Enfin, nous étudierons également les propriétés photophysiques du centre NE8 en fonction de la température. On pense que ce centre pourrait, à basse température (≈ 2 K), produire des photons dont la durée de cohérence serait limitée par la durée de vie de l’état excité, à l’instar des photons uniques provenant des boîtes quantiques semiconductrices InAs/GaAs placées à l’intérieur d’une microcavité à miroirs de Bragg de type “micropilliers” [81]. Les photons uniques émis par une telle source sont alors indiscernables et trouvent ainsi de nombreuses applications dans le domaine de la communication quantique [82, 83]

2.3.4 Reproductions des articles reliés à cette étude

Les articles suivants, volontairement très détaillés de manière à faire une présentation très didactique des différentes étapes de l’expérience, sont reproduits dans l’**annexe A** de ce mémoire.

□ “Experimental open-air quantum key distribution with a single photon source” [70]

Article paru dans le numéro spécial “Focus Issue on Single Photons” du *New Journal of Physics* R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, J.-F. Roch, Y. Dumeige, A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat and P. Grangier, *New J. Phys.* **6**, 90 (2004).

Suite à l’expérience de distribution quantique de clé de cryptage avec une source de photons uniques, nous avons proposé de rédiger un article pour *Images de la Physique*.

□ “Photons uniques et cryptographie quantique” [77]

Article proposé par G. Messin et F. Treussart, à paraître dans *Images de la Physique 2005* (CNRS Éditions).

2.4 Fluorescence de centres colorés dans une microcavité monomode

Afin d'accroître l'efficacité de collection de la fluorescence provenant d'un centre NV unique, nous avons étudié le couplage des photons émis à la résonance d'une microcavité planaire monomode. Cette dernière doit avoir pour effet de réduire l'angle solide sous lequel est observé le diagramme de rayonnement d'un centre unique convenablement orienté, ainsi que d'affiner son spectre d'émission. Précisons que cette étude est en cours de réalisation et que nous présentons ci-après les résultats préliminaires déjà acquis.

2.4.1 Diagramme de rayonnement en microcavité

Poser les nanocristaux de diamant sur le miroir de Bragg conduit à une modification du diagramme de rayonnement des centres NV qu'ils contiennent, comme cela est illustré sur la courbe (a) de la figure 2.8. Cette courbe correspond à un calcul du diagramme de rayonnement d'un dipôle placé au dessus de la structure diélectrique multi-couches du miroir de Bragg, comme elle est présentée sur la figure 2.2. Ces modifications des propriétés d'émission spontanée au voisinage de miroirs ou de couches diélectriques ont été observées dans de nombreuses configurations, par exemple dans la fluorescence de couches de Langmuir Blodgett d'ions europium [84, 85], ou beaucoup plus récemment pour un nanocristal de CdSe [86]

Ces effets peuvent être renforcés lorsque le dipôle est placé dans une microcavité [87]. Nous avons pour notre part considéré une cavité dont la structure est planaire comme cela apparaît sur la figure 2.9(a). Les miroirs qui la composent ont été optimisés en collaboration avec la société LAYERTEC qui les a fabriqués selon nos spécifications. Nous avons en particulier cherché à rendre maximale l'amplitude du champ rayonné par le centre NV, assimilé dans la simulation à un dipôle orienté parallèlement à la surface des miroirs.

La cavité est formée du miroir plan "HR" de réflectivité $R_{\max}$ à $\lambda = 690$ nm précédemment étudié, et d'un second miroir diélectrique "LR" à très faibles pertes, dont la réflectivité $R_2 = 90\%$ permet à la fluorescence de se coupler vers l'extérieur de la cavité. Ce miroir est positionné parallèlement au miroir "HR", dont il est séparé par un interstice d'air d'épaisseur ajustable valant environ $\lambda/2$, pour une longueur d'onde voisine du pic de fluorescence des centres colorés NV. L'ajustement de l'épaisseur de l'interstice est effectué au moyen de trois vis micrométriques, et de cales piézo-électriques (photo (b) de la figure 2.9).

La courbe (b) de la figure 2.8 montre une simulation numérique du diagramme de rayonnement d'un dipôle orienté parallèlement aux miroirs de la microcavité¹¹. Le couplage de l'émission avec le mode de résonance conduit à un diagramme de rayonnement fortement confiné autour de l'axe de symétrie de la microcavité, autorisant une collection efficace des photons, au moyen d'un objectif de microscope dont l'ouverture numérique est compatible avec une grande distance de travail.

¹¹Cette configuration d'orientation est évidemment la plus favorable pour collecter le plus de lumière. Cependant d'une part nous ne contrôlons pas l'orientation des centres NV, et d'autre part la lumière de fluorescence d'un centre NV n'est que partiellement polarisée linéairement (au mieux à 80%), ce qui nous laisse penser que l'approximation d'un comportement dipolaire est grossière.

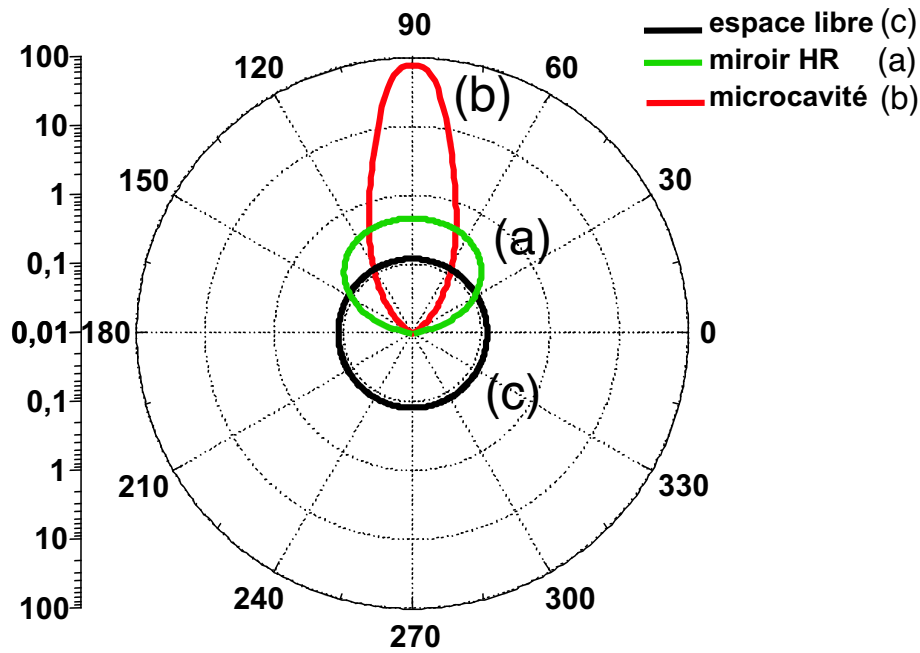


FIG. 2.8 – Simulation du diagramme de rayonnement d’un centre NV assimilé à un dipôle couché dans le plan du miroir. (a) Cas où le centre NV est dans un nanocristal posé sur un miroir de Bragg “ $R_{\max} \approx 99.99\%$ ” alternant des couches de SiO_2 (couche d’indice de réfraction faible) et de Nb_2O_5 (indice de réfraction fort), deux matériaux choisis pour leur très faible fluorescence intrinsèque. (b) cas où, face à ce premier miroir “ $R_{\max}$ ”, on place un miroir de plus faible réflectivité ($R_2 = 90\%$) en laissant la couche d’air nécessaire pour obtenir une cavité résonante monomode autour d’une longueur d’onde de 690 nm. (c) cas d’une émission du dipôle dans l’espace libre. L’échelle de coordonnées logarithmique se rapporte à la densité de puissance émise par le dipôle par unité d’angle solide (W/stéradian). En fait on représente cette densité normalisée par P_0 , puissance totale émise par le dipôle dans tous les angles solides. L’unité de l’échelle verticale est donc le stéradian⁻¹. On peut montrer que la densité de puissance associée à l’émission d’un dipôle dans l’espace libre vaut $3P_0/(8\pi)$ (W/sr). *Les calculs correspondant à ces simulations ont été effectués en collaboration avec Yannick DUMEIGE (ENSSAT, Lannion).*

2.4.2 Affinement spectral de la fluorescence

Dans la série d’expériences préliminaires que nous avons effectuées, l’excitation des centres NV est réalisée en focalisant le faisceau continu du laser argon à 514.5 nm à travers le miroir (LR)¹². Nous utilisons pour cela un objectif de microscope de grande distance de travail, corrigé pour la traversée de l’épaisseur du substrat du miroir (LR) et d’ouverture numérique $ON = 0.6$. La fluorescence d’un centre coloré est collectée à travers ce même miroir à l’aide du même objectif de microscope.

Afin de réaliser un accord fin de la longueur d’onde de résonance de la cavité autour de $\lambda = 690$ nm, là où la fluorescence du centre NV est maximale, nous avons tout d’abord enregistré *in situ* le spectre en transmission de la cavité “froide”, sans centres colorés. Compte tenu de l’asymétrie de la cavité, la transmission attendue autour de $\lambda = 690$ nm est très faible¹³. Nous

¹²La réflectivité de ce miroir vaut environ 30% à $\lambda = 514.5$ nm ; il transmet donc convenablement le laser de pompage.

¹³En théorie, compte tenu de la structure des miroirs, $R_{\max} = 99.9996\%$ et $R_2 = 90\%$. La transmission de la

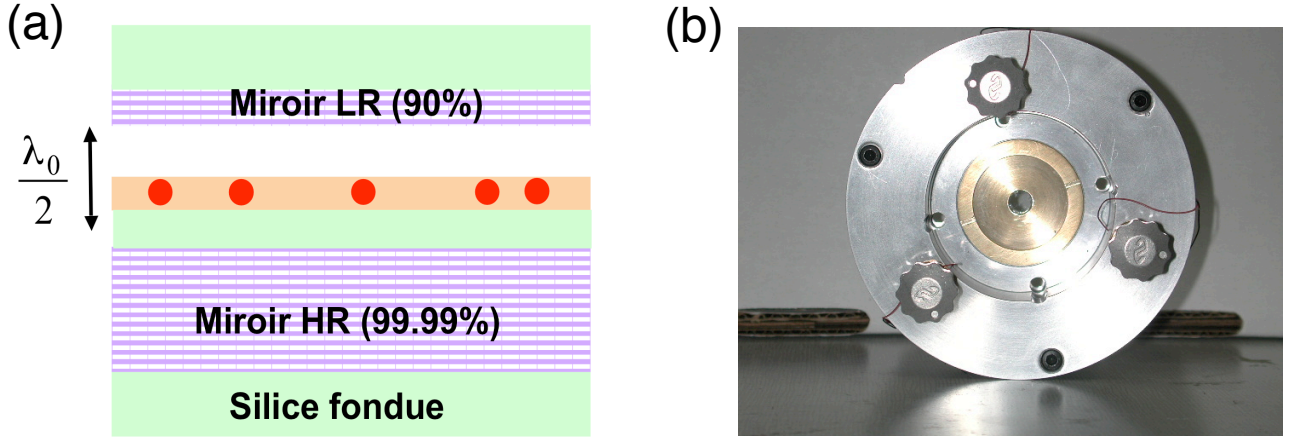


FIG. 2.9 – (a) Configuration testée pour étudier les modifications de la fluorescence de centres colorés, représentés par des points rouges, dans une microcavité dissymétrique monomode composée de deux miroirs plans. Les nanocristaux sont déposés sur le miroir de Bragg de haute-réflexivité (HR), identique à celui utilisé dans la fabrication des échantillons précédemment décrite au §2.2. Un miroir (LR) de plus faible réflectivité est placé parallèlement au miroir (HR) à environ $\lambda_{\text{fluor}}/2$ à l’aide de micro- et nano-positionnements. (b) Photographie de la microcavité planaire réalisée : les supports de miroirs, en laiton, sont amovibles et peuvent être placés sur la partie mobile aussi bien que sur la partie fixe de la cavité. On aperçoit les trois vis qui permettent l’ajustement micrométrique de la distance entre les miroirs, ainsi que les fils qui amènent la tension sur les cales piézoélectriques et permettent un réglage très fin de cette même distance.

avons ainsi dû accumuler pendant plusieurs minutes les photons détectés sur la matrice CCD du spectrographe, afin d’obtenir le spectre de la figure 2.10(a) dont la largeur à mi-hauteur vaut environ 20 nm.

Une fois la cavité accordée, nous avons cherché un centre NV unique, puis enregistré son spectre de fluorescence dans les mêmes conditions de collection de la lumière que pour la cavité “froide” (fig.2.10(b)). Nous obtenons un spectre dissymétrique dont la largeur à mi-hauteur est de 22 nm, comparable à celle du spectre de la cavité mesuré en transmission. L’extension vers les basses longueurs d’ondes est attribuée à la structure de modes transverses. La cavité a donc bien pour effet d’affiner le spectre de fluorescence du centre NV, le faisant passer d’une largeur totale à mi-hauteur d’environ 70 nm (fig.2.1(b)) à environ 20 nm.

Notons que la cavité n’a pas seulement un effet de filtrage spectral des photons. Elle induit également une augmentation de la fluorescence du centre émetteur [30], par comparaison avec le cas où celui-ci est simplement déposé à la surface du miroir de Bragg “HR”. Afin de quantifier cet effet, nous pouvons définir la densité spectrale d’émission comme le nombre de coups comptés par la matrice CCD au maximum $\lambda = 690$ nm du spectre de fluorescence, par unité de temps d’intégration pour acquérir l’information spectrale. Les résultats, résumés dans le tableau 2.2, montrent qu’un gain d’un facteur $\times 2$ est obtenu, grâce à la microcavité, pour la densité spectrale d’émission. Ce facteur $\times 2$ correspond à ce que l’on gagnerait en nombre de photons collectés, avec l’utilisation de la microcavité, en supposant un filtrage spectral étroit de la lumière de fluorescence autour de $\lambda = 690$ nm. Remarquons qu’une telle configuration de

cavité et alors donnée par le facteur $4 \frac{(1 - R_{\text{max}})}{1 - R_2}$, valant 0.016% pour ces caractéristiques de miroirs.

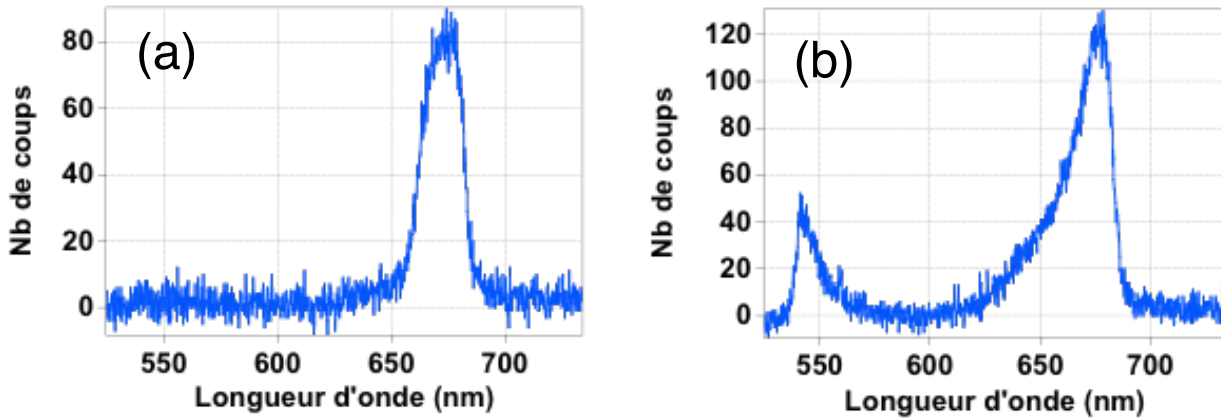


FIG. 2.10 – Résonances de la microcavité planaire. (a) Spectre en transmission de la microcavité “froide” éclairée en lumière blanche. Ce spectre est obtenu en focalisant dans la cavité un faisceau parallèle de lumière blanche à l’aide d’un autre objectif de microscope de longue distance de travail placé au dessus du miroir ‘HR’. La lumière transmise est collectée par l’objectif principal et envoyée vers le spectrographe imageur représenté sur la figure §1.3. Le spectre obtenu a une largeur totale à mi-hauteur d’environ 20 nm. (b) Spectre de la fluorescence d’un centre NV unique en microcavité. Le pic autour de 550 nm est un artefact dû au spectrographe (lumière de pompe à 514.5 nm diffusée à l’intérieur du spectrographe) et n’a pas de rapport avec le spectre du centre NV. Ces spectres sont obtenus après une intégration de 10 minutes sur la matrice CCD refroidie à une température de -60°C .

système de détection est nécessaire, si l’on souhaite éliminer efficacement la lumière parasite, par exemple dans la perspective d’une utilisation en plein jour du système de cryptographie quantique à photons uniques.

Notons cependant que l’intensité totale de la lumière de fluorescence collectée est aussi réduite d’un facteur 2.2 lorsqu’on utilise la microcavité. Nous pensons qu’il peut y avoir trois raisons à cette diminution.

- La première est géométrique. Malgré l’affinement du diagramme de rayonnement, la fluorescence n’est pas aussi bien collectée par l’objectif de microscope¹⁴ utilisé pour voir à travers la microcavité, qu’elle ne l’est lorsqu’on utilise l’objectif de grande ouverture numérique, placé quasiment au contact du miroir “HR”.
- La deuxième raison tient à ce que, dans notre expériences, nous ne détectons pas la lumière qui est couplée aux modes guidés dans l’interstice entre les deux miroirs. Ces modes sont inhérents à la structure planaire de la microcavité. Un confinement transverse de la lumière comme celui obtenu dans les structures de micropiliers semiconductrices [16, 44] permet de résoudre en grande partie ce problème.
- Enfin la troisième raison est liée à ce que les transitions entre états vibrationnels du niveau excité et du niveau fondamental sont pour la plupart non résonnantes avec la microcavité dont la largeur spectrale des résonances est plus étroite que celle de la fluorescence (70 nm de largeur totale à mi-hauteur). La fluorescence pourrait ainsi être inhibée pour toutes les transitions hors résonance, ayant pour effet de rallonger la durée de vie de l’état excité¹⁵.

¹⁴Grossissement $\times 40$, ouverture numérique $ON = 0.6$, distance de travail maximale de 3.1 mm. Cet objectif est corrigé pour les aberrations induite à la traversée d’une épaisseur maximale de verre de 2 mm.

¹⁵Cette explication ne convient cependant que si le couplage de la fluorescence aux modes guidés est suffi-

2.5 Photocréation de centres colorés dans le diamant

Configuration	Puissance de pompage à 514.5 nm (mW)	taux de comp- tage (coups/s)	densité spectrale d'émission à $\lambda_{\text{max}} = 690$ nm (coup/nm/min)
Sans cavité	11.5	140×10^3	31
Avec cavité	10.2	63×10^3	60

TAB. 2.2 – Tableau récapitulant l’effet de la microcavité planaire sur le taux de comptage et la densité spectrale d’émission, pour une excitation en régime continu à $\lambda = 514.5$ nm. On constate que la microcavité permet d’avoir un gain d’un facteur de l’ordre de deux sur cette densité spectrale à la longueur d’onde correspondant au pic de fluorescence du centre NV.

Des données très préliminaires ont en effet montré que cette dernière était de l’ordre de 35 ns, alors qu’en moyenne sur un miroir, la durée de vie de l’état excité est de l’ordre de 20 ns (cf. figure 2.3(b)). La distribution statique des durées de vie de centres uniques dans la microcavité doit cependant être étudiée afin de confirmer ou d’infirmier cette hypothèse.

2.4.3 Prolongements

La modélisation du couplage des centres NV avec la microcavité est fondée sur une méthode utilisant des matrices de transfert développée par H. RIGNEAULT et S. MONNERET à l’Institut Fresnel de Marseille [88]. Cette méthode générale tient compte des “modes de fuite” de la structure. Ces modes correspondent à des réflexions multiples dans la structure multicouche de chaque miroirs de Bragg, conduisant à un faisceau qui ne sort pas dans l’angle solide de collection de l’objectif de microscope. Notons enfin que les simulations ont été effectuées pour un rayonnement monochromatique, à la longueur d’onde du maximum de fluorescence du centre NV.

Afin de pouvoir estimer quantitativement la contribution des modes guidés, nous avons simulé la propagation du champ émis par le dipôle situé dans la cavité, en utilisant la méthode des éléments finis pour résoudre l’équation de propagation. Cette simulation préliminaire montre qu’une proportion non négligeable de la lumière peut effectivement fuir dans les modes guidés.

Le prolongement du travail décrit ici consiste donc, d’une part, à prendre en compte l’émission large bande du centre coloré, et d’autre part à introduire l’effet des modes guidés dans la modélisation des spectres et des diagrammes de rayonnement du dipôle couplé à la microcavité. Nous pourrions alors tenter d’expliquer quantitativement ces observations expérimentales. C’est là l’objet de la collaboration avec Yannick DUMEIGE (IUT et ENSSAT, Lannion), qui a débuté la première étude lors de son séjour au LPQM comme ATER à l’ENS Cachan.

2.5 Photocréation de centres colorés dans le diamant

2.5.1 Description du phénomène

Dans l’expériences mise au point dans le groupe de P. GRANGIER au LCFIO, les centres NV sont excités à l’aide d’impulsions d’une durée $\tau_p \approx 0.8$ ns, correspondant à environ $1/30^{\text{e}}$ de la durée de vie τ_0 de l’état excité du centre NV. Dans le §1.4.1 nous avons cependant expliqué

samment faible. Dans le cas contraire, il y aurait une réduction de la durée de vie de l’état excité due à une offre d’un plus grand nombre de voies de désexcitation au dipôle excité.

que l'émission d'un seul photon par impulsion d'excitation était d'autant mieux garantie que $\tau_p \ll \tau_0$. Nous avons donc décidé d'étudier la génération de photons uniques par des centres NV excités par les impulsions femtosecondes du laser saphir dopé titane dont nous disposons au LPQM.

Cette expérience n'a pas donné les résultats escomptés, mais elle nous a permis de mettre en évidence un phénomène intéressant qui, jusqu'alors, n'avait jamais été observé sur ces émetteurs : la photocréation dans un nanocristal de nouveaux centres fluorescents émettant de façon intermittente, ainsi que la transformation induite optiquement de centres NV individuels réputés être chargés négativement [64], en centres NV^0 neutres [69].

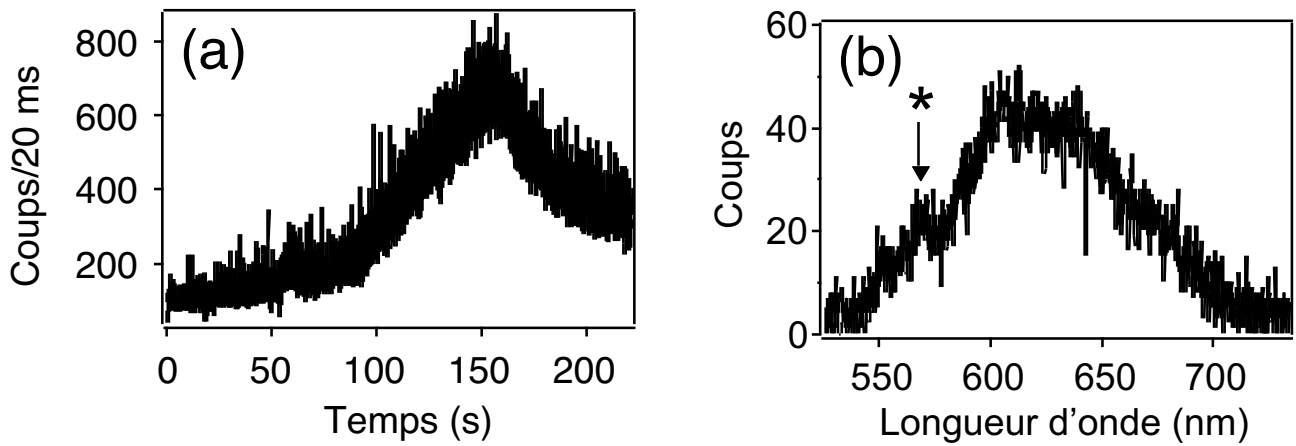


FIG. 2.11 – (a) Variation de l'intensité de la fluorescence collectée en fonction du temps, sous illumination laser femtoseconde focalisée sur l'échantillon. Les paramètres de l'excitation sont les suivants : longueur d'onde 500 nm, énergie par impulsion ≈ 55 pJ, fréquence de répétition 8.2 MHz. (b) Spectre de la fluorescence enregistré par le spectrographe imageur, pendant l'éclairage du nanocristal par le faisceau laser femtoseconde. La durée d'intégration est de 20 minutes. En comparant au spectre de la figure 2.3(a), on remarque un décalage vers le bleu et l'apparition d'une raie (marquée de l'étoile) autour de 570 nm, attribuée à la raie zéro-phonon du centre NV^0 neutre.

Nous avons en effet observé que sous excitation laser femtoseconde à 500 nm, pour une intensité de l'ordre de 50 GW/cm^2 au point focal de l'objectif de microscope, l'intensité de fluorescence provenant d'un nanocristal de diamant contenant initialement un seul centre NV se mettait à croître au bout d'un centaine de secondes, comme cela apparaît sur la figure 2.11(a). Alors que l'intensité d'illumination restait constante, la valeur de l'intensité de fluorescence après être montée jusqu'à sept fois celle de départ, s'est finalement stabilisée à environ deux ou trois fois la valeur initiale. Il semble donc qu'à l'issue de l'expérience il y ait un ou deux centres colorés supplémentaires dans le nanocristal illuminé. Cette hypothèse est confortée par l'enregistrement de la fonction d'autocorrélation en intensité, dont la profondeur du "trou" autour du retard nul est en accord avec l'émission d'un ou deux centres supplémentaires (figure 4(a) de la Réf.[69] reproduite dans l'annexe A de ce mémoire). Précisons que la fluorescence provenant de ces centres supplémentaires est en général très intermittente.

Notons qu'en plus de la photocréation de centres colorés, l'illumination laser femtoseconde conduit à une modification du spectre de fluorescence, déplaçant le maximum de 680-690 nm à 630 nm, comme on peut le voir en comparant les figures 2.3(b) et 2.11(b). Dans ce dernier spectre, il apparaît également un pic centré sur 570-575 nm, que nous attribuons à la raie zéro-

2.6 Conclusion et perspectives

phonon du centre NV^0 neutre [64]. Nous interprétons donc l'évolution de la fluorescence dans le nanocristal contenant initialement un centre NV^- comme, d'une part une ionisation de ce centre pour donner un centre NV^0 neutre, et d'autre part l'apparition de nouveaux centres fluorescents, du type NV , dû à la présence d'autres atomes d'azote au voisinage de celui considéré.

2.5.2 Interprétation possible du phénomène de photocréation

Nous pensons qu'une augmentation très localisée de la température pendant une durée caractéristique courte devant les durées de diffusion de la chaleur par conduction et/ou convection, pourrait être à l'origine de l'apparition de ces nouveaux centres fluorescents. Ainsi, une augmentation de température de plusieurs centaines de degrés peut faire migrer des lacunes dans les nanocristaux, les rapprochant d'impuretés d'azote initialement présentes et conduisant alors à l'apparition de nouveaux centres colorés.

Le caractère non photostable des premiers centres créés (maximum de la courbe 2.11(a)) provient de ce qu'il n'y a pas eu le recuit habituellement réalisé après l'irradiation électronique qui a pour rôle de créer des lacunes. Cette interprétation semble être confortée par d'autres observations. Nous avons en effet constaté le même phénomène de photocréation de centres colorés avec le laser sub-nanoseconde délivrant des impulsions de durée $\tau_p \approx 0.8$ ns, lorsque l'échantillon, à température ambiante, est placé dans un vide primaire correspondant à une pression inférieure à 10^{-2} mbar. La baisse de pression réduit en effet le mécanisme de transport de chaleur par convection qui aidait auparavant à dissiper plus rapidement la chaleur produite par les processus non radiatifs mis en jeu dans l'illumination laser du nanocristal. Ces explications requièrent cependant d'autres confirmations expérimentales. Une mesure de l'échauffement local de la nanoparticule de diamant réalisée au moyen de la technique photothermique [89] mise au point au CPMOH à Bordeaux, pourrait ainsi apporter une confirmation indépendante de son échauffement.

2.5.3 Reproduction de l'article relié à cette étude

L'article suivant est reproduit dans l'annexe A de ce mémoire.

□ “Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination” [69]

Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alléaume, T. Gacoin, J.-F. Roch et P. Grangier, *Journal of Luminescence* **109**, 61(2004).

2.6 Conclusion et perspectives

Nous avons utilisé la source de photons uniques déclenchée mise au point dans le groupe de P. GRANGIER pour réaliser un système de distribution quantique d'une clé de cryptage fonctionnant en espace libre. Cette source, photostable à température ambiante, est fondée sur la fluorescence d'un centre coloré NV unique dans un nanocristal de diamant. Nous avons démontré que l'utilisation d'une telle source de photons uniques était plus robuste vis-à-vis des pertes en ligne qu'une source laser impulsionnelle atténuée, en ce qui concerne le taux de bits sûrs échangés.

Nous avons ensuite cherché à améliorer certaines propriétés de cette source pour cette même application. Nous avons ainsi couplé l'émission du centre NV au mode de résonance d'une microcavité planaire, utilisée à la fois pour augmenter l'efficacité de détection par l'effet d'orientation du diagramme de rayonnement ainsi que pour affiner le spectre de fluorescence. Nous avons ainsi observé une augmentation d'un facteur deux de la densité spectrale d'émission pour une longueur d'onde correspondant au maximum du pic d'émission du centre NV.

Lors des études précédemment décrites, nous avons été confrontés à un phénomène "parasite" de photocréation de centres colorés sous illumination laser femtoseconde. Nous avons alors étudié ce phénomène plus en détail, afin de délimiter les régimes d'excitation pour lesquels nous pouvions nous affranchir de ces phénomènes parasites.

2.6.1 Perspectives en cryptographie quantique

L'expérience de distribution quantique de clé de cryptage que nous avons réalisée avec la source de photons uniques utilisant un centre NV, n'a pu être menée que de nuit. En effet, aux premières lueurs du jour, la lumière ambiante produit un bruit supérieur aux coups d'obscurité des photodiodes. Compte tenu du large spectre de fluorescence du centre NV, nous devons en effet utiliser une bande d'analyse suffisamment grande qui allait en pratique de 630 à 800 nm. Le couplage de l'émission du centre NV à une microcavité planaire a pour but de pallier à ce problème.

Cependant, une alternative a récemment émergé, comme nous l'avons mentionné au §2.3.3. Elle repose sur l'utilisation d'autres centres colorés que les centres NV, qui possèdent, même à température ambiante, un spectre d'émission beaucoup plus étroit, centré autour de 800 nm. Ces centres dont nous abordons l'étude, devraient nous permettre de mettre au point un système de distribution quantique de clés de cryptage pouvant fonctionner même en plein jour.

2.6.2 Perspectives sur l'utilisation de nouveaux type de diamant

De nouveaux types de cristaux nanométriques de diamant sont en train d'émerger. Communément dénommés *nanodiamants*, il s'agit de cristaux de diamant produits par détonation d'une taille très monodisperse de l'ordre de 7 nm [90]. Leur existence est connue des militaires depuis les années 1960, mais c'est seulement maintenant qu'ils pourraient trouver de nombreuses applications, à l'instar des fullerènes ou des nanotubes de carbone.

Le protocole de désagrégation de ces particules est plus complexe que celui mis au point lors de nos études, mais il est désormais bien maîtrisé. Ces particules nous paraissent intéressantes à plusieurs titres, et c'est pourquoi nous avons débuté une collaboration avec Anke KRÜGER (Université de Kiel, Allemagne) qui nous a fourni de telles nanoparticules de carbone.

Dans une expérience très préliminaire, nous avons observé des centres colorés individuels dans des nanodiamants non irradiés. L'émission de ces centres s'est avérée être très intermittente, comme celle des boîtes quantiques semiconductrices avec lesquels ils pourraient partager des points communs [27]. Nous allons ainsi explorer l'origine de ces intermittences. Un autre intérêt de ces nanodiamants pourrait être de les organiser en réseau compact relié par des polymères à transfert de charge, autorisant ainsi le couplage entre centres colorés voisins. Enfin, les centres colorés dans ce type de nanodiamants étant plus proches de la surface que dans les nanocristaux que nous avons utilisés jusqu'à présent, les effets de champ local dont nous avons parlé au §2.1.2 devraient être plus faciles à étudier avec ces structures, en fonction d'une modification de leur environnement diélectrique.

Chapitre 3

Autres études optiques menées sur des nanostructures moléculaires

Le dispositif expérimental mis au point pour la détection en fluorescence de molécules individuelles nous a également permis d'étudier des propriétés radiatives linéaires et non-linéaires d'émetteurs moléculaires de taille nanométrique.

3.1 Génération de second harmonique par des nanocristaux organiques

En collaboration avec Alain IBANEZ (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble), Robert PANSU (PPSM, ENS Cachan), Sophie BRASSELET et Joseph ZYSS (LPQM), nous avons étudié les propriétés de fluorescence et de génération de second harmonique de nanocristaux organiques dispersés au sein d'un film mince sol-gel.

Notre intérêt pour ces nanostructures est venu de ce que, compte tenu de leur petite dimension, des transferts d'énergie non radiatifs sont possibles entre molécules voisines. Plus précisément, nous pensions pouvoir observer un processus de type annihilation "singulet-singulet" dans de tels nanocristaux. Dans l'hypothèse où ce processus de couplage entre émetteurs serait dominant, ces nanocristaux devraient alors se comporter comme un émetteur quantique individuel. Compte tenu du grand nombre de molécules fluorescentes présentes dans le nanocristal, il est raisonnable d'imaginer que, dans l'hypothèse d'existence de ce phénomène, la photostabilité serait alors accrue de manière considérable par rapport à celle d'une molécule unique.

3.1.1 Fabrication des échantillons

Les échantillons sont fabriqués selon une technique de croissance *in situ* des nanocristaux dans un film mince de matériau sol-gel, déposé à la tournette sur une lamelle de microscope [91, 92, 93]. La solution déposée contient comme précurseur du film sol-gel un alkoxyde de silicium, une petite quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse et à la condensation de l'alkoxyde, ainsi qu'un solvant organique dans lequel les molécules organiques fluorescentes de CMONS¹ que

¹Cette molécule de colorant est le 1-cyano-1-(4-nitrophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethene, désignée dans la suite par l'acronyme CMONS. Elle absorbe la lumière dans la gamme de 400 à 550 nm, et émet dans le rouge, avec un maximum de fluorescence autour de 580 nm lorsqu'elle est excitée à 514.5 nm. C'est une molécule de type "bâtonnet" avec un groupe donneur d'électron à une extrémité et un groupe accepteur à l'autre. De telles

l'on cherche à cristalliser sont dissoutes. L'évaporation très rapide du solvant organique lors du dépôt à la tournette conduit à une sur-saturation de la molécule organique de CMONS, qui s'accompagne de la nucléation et de la croissance simultanée de cristaux au sein de la matrice sol-gel en cours de formation. Cette croissance soudaine baisse très rapidement la concentration en CMONS, en dessous de la concentration nécessaire pour l'auto-nucléation, si bien que seuls des cristaux d'une taille de l'ordre de 100 nm ont eu le temps de se former² dans les pores du film sol-gel. Pour un choix adéquat de concentration en CMONS dans la solution de départ, on parvient à former des nanocristaux de taille nanométrique, bien dispersés au sein de l'échantillon, avec une densité surfacique de l'ordre d'un cristal par 10 μm^2 .

3.1.2 Étude de la fluorescence

Le premier échantillon que nous avons étudié en fluorescence, avec une excitation continue utilisant la raie à 514.5 nm d'un laser argon, a révélé un spectaculaire effet d'intermittence dans la fluorescence de ce que nous pensions être des nanocristaux. L'émetteur s'arrêtait d'émettre complètement sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de millisecondes. En supposant qu'il s'agisse d'un effet collectif, alors les processus de transfert d'énergie imaginés ont probablement lieu. Dans ce cas, les corrélations temporelles de la lumière de fluorescence doivent présenter le dégroupement de photons caractéristique d'un émetteur individuel. Cet effet a bien été observé à plusieurs reprises dans ce premier échantillon, en association avec une intermittence dans la fluorescence. Cependant, nous n'avons alors pas pu exclure l'éventualité que, dans toutes ces observations, les signaux proviennent en réalité de la fluorescence de molécules de CMONS isolées dans le film sol-gel, n'ayant pas participé à une croissance cristalline ou à la formation d'un agrégat moléculaire amorphe.

Aussi, afin de pouvoir discriminer la fluorescence d'une molécule isolée de celle d'un nanocristal, nous avons recherché des critères objectifs permettant de les différencier. Les différences dans les spectres de fluorescence n'ont pas permis de faire cette distinction. En revanche, les molécules de CMONS, initialement synthétisées pour leur propriétés non-linéaires [95], forment des cristaux dont certaines phases sont non-centrosymétriques [96, 97, 98]. Compte tenu de la réponse non-linéaire intrinsèque des molécules de CMONS, ces structures cristallines organisées peuvent alors conduire à une susceptibilité non-linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$ non nulle. Elles peuvent par conséquent produire une génération de second harmonique dans les conditions adéquates d'excitation optique. L'équipe d'Alain IBANEZ ayant montré que par un choix approprié de solvant, il était possible de contrôler la croissance cristalline du CMONS dans une phase non-centrosymétrique [97], nous avons choisi de travailler uniquement sur ce type d'échantillon. Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer la proportion de centres fluorescents qui avaient effectivement cristallisé par rapport à ceux restés dans un état amorphe, en utilisant comme "diagnostic" l'émission du second harmonique.

La mise en évidence d'effets d'optique non-linéaire engendrés par des nanostructures est un domaine en plein essor. Des premières expériences ont montré qu'il était possible d'observer des signaux d'optique non-linéaire par des techniques de détection en champ proche, avec une résolution suffisamment élevée pour donner accès à la structure interne des nanoparticules étudiées [99, 100, 101]. La spécificité des systèmes de taille nanométrique est qu'ils ne requièrent pas de condition d'accord de phase, dans la mesure où la taille des nanoparticules

molécules, dites aussi "push-pull", ont des propriétés d'hyperpolarisabilité non-linéaire [94].

²La largeur de la distribution en taille des nanocristaux dépend en pratique de la vitesse de rotation lors du dépôt à la tournette : plus la rotation est rapide, plus la distribution est étroite.

3.1 Génération de second harmonique par des nanocristaux organiques

est très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement émis [101]. On peut ainsi obtenir un signal de génération de second harmonique intense même dans la direction contra-propagative qui correspond à la configuration de microscopie optique inversée utilisée dans le dispositif expérimental.

3.1.3 Génération de second harmonique et fluorescence à 2 photons

Lorsque les molécules de CMONS en film mince sol-gel sont excitées par un laser infrarouge à la longueur d'onde de 1029 nm, deux processus résonnants ont lieu simultanément (figure 3.1) : la *fluorescence excitée à deux photons*³ conduisant à l'apparition d'une population dans le niveau excité, et la *génération de second harmonique* correspondant à un processus dispersif, cohérent par rapport à l'excitation.

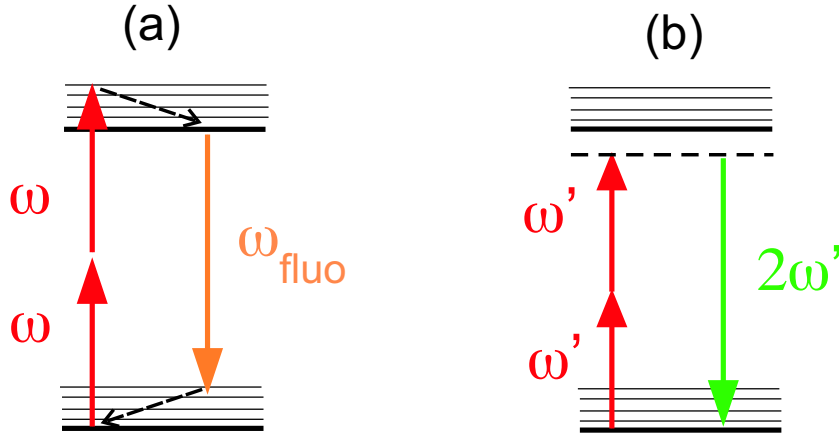


FIG. 3.1 – Représentation schématique des niveaux d'énergie fondamentale et excitée d'une molécule. **(a)** Processus de *fluorescence excitée à deux photons* de la molécule. Deux photons d'énergie $\hbar\omega$ sont absorbés par la molécule et la portent dans un état vibrationnel de son niveau excité, duquel elle se désexcite de façon non radiative avant d'émettre un photon de fluorescence d'énergie $\hbar\omega$ qui la ramène dans la bande du niveau fondamental. **(b)** Processus de *génération de second harmonique*. Les deux photons d'énergie $\hbar\omega'$ excitent la molécule dans un niveau d'énergie virtuel du système (champ+molécule), marqué en pointillé, d'où elle se désexcite en rayonnant de manière cohérente vis-à-vis de l'excitation, un champ à la fréquence $2\omega'$. Cette propriété n'existe pas dans des cristaux possédant un centre de symétrie.

Nous avons mis en évidence ces deux phénomènes avec le dispositif expérimental décrit sur la figure 3.2, les signaux de fluorescence à deux photons et d'émission de second harmonique pouvant être aisément séparés spectralement compte tenu du décalage de Stokes affectant les signaux de fluorescence. La figure 3.3 montre qu'au sein de l'échantillon étudié les émetteurs ayant un signal de fluorescence à deux photons intense présentent pour la majorité une émission de second harmonique, tandis que l'intensité de ce dernier n'est pas corrélée à celle de la fluorescence, comme on le voit pour l'émetteur placé aux coordonnées $x = 4.5 \mu\text{m}$, $y = 1.5 \mu\text{m}$. Nous en déduisons que certains des centres fluorescents sont formés de cristaux (éventuellement d'un monocristal) alors que d'autres sont simplement des agrégats de molécules désorganisées, pour lesquels le tenseur macroscopique $\chi^{(2)}$ est nul.

³Deux photons de pompe parviennent à exciter la molécule qui absorbe effectivement à la longueur d'onde moitié, soit 514.5 nm.

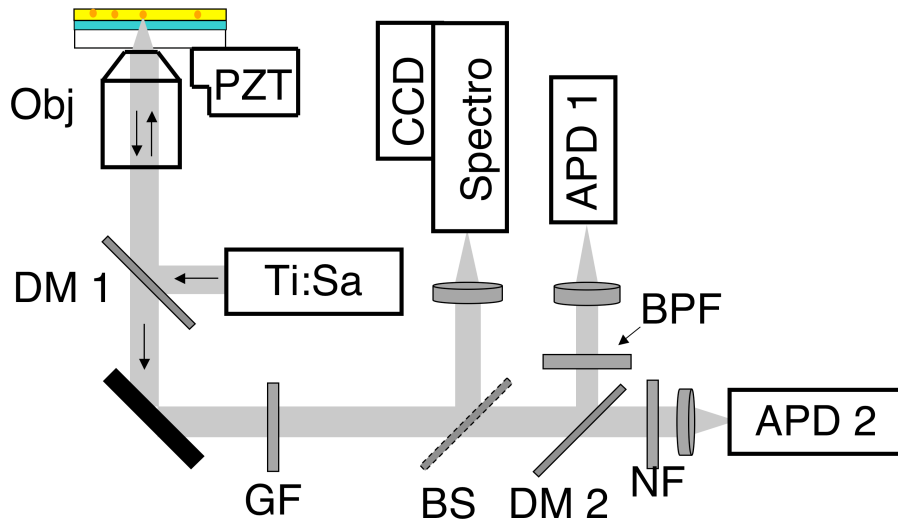


FIG. 3.2 – Dispositif d'excitation et de détection simultanée de la fluorescence à deux photons et de la génération de second harmonique (SHG) dans les nanocristaux organiques. Les échantillons sont excités par un laser impulsif saphir dopé titane à la longueur d'onde de 1029 nm. Ce laser a une cadence de 82 MHz, et délivre des impulsions d'une durée d'environ 100 fs. DM1 : miroir dichroïque permettant la réflexion du laser de pompe focalisé sur l'échantillon via l'objectif de microscope Obj ($\times 100$, $ON=1.3$) ; PZT : platine piezoélectrique trois axes permettant le balayage de l'échantillon. GF : filtre en verre coloré coupant le résidu de lumière de pompe infrarouge ; BS : lame séparatrice permettant d'envoyer une partie du faisceau vers le spectrographe imageur ; DM2 : miroir dichroïque réfléchissant la lumière de second harmonique et transmettant la lumière de fluorescence ; BPF : filtre passe-bande sélectionnant plus spécifiquement la lumière à 514.5 nm ; NF : filtre réjectif de type notch, éliminant le résidu de second harmonique ; APD1 et 2 : photodiodes à avalanche au silicium, fonctionnant en régime de comptage de photons. L'APD1 détecte spécifiquement l'émission de second harmonique tandis que l'APD2 détecte la fluorescence à deux photons.

Afin de préciser le caractère monocristallin de certains de ces émetteurs, nous avons mis en œuvre au laboratoire en collaboration avec Sophie BRASSELET et Véronique LE FLOC'H, une technique fondée sur l'analyse de la réponse en polarisation, suivant deux directions orthogonales d'analyse, de ces nanostructures lorsqu'elles sont excitées par un laser de polarisation linéaire. Je décris brièvement dans le §3.1.4 les résultats obtenus par cette méthode, développée dans la thèse de Véronique LE FLOC'H [102].

Durée de vie de l'état excité

En collaboration avec Robert PANSU (PPSM, ENS Cachan), nous nous sommes également intéressés à la dynamique de l'état excité dans les nanocristaux de CMONS de taille nanométrique [103]. Nous avons observé que la courbe de déclin de la fluorescence à deux photons provenant d'un nanocristal individuel présentait une composante de durée de vie courte, de l'ordre de 0.2 ns. Nous avons montré que cette composante est probablement due à un processus de désexcitation non radiative se produisant à la surface du nanocristal, en l'occurrence l'isomérisation $cis \leftrightarrow trans$ de la molécule de CMONS [104]. Cette interprétation est confortée par le fait qu'aucune composante de durée de vie courte n'a été observée dans des cristaux de

3.1 Génération de second harmonique par des nanocristaux organiques

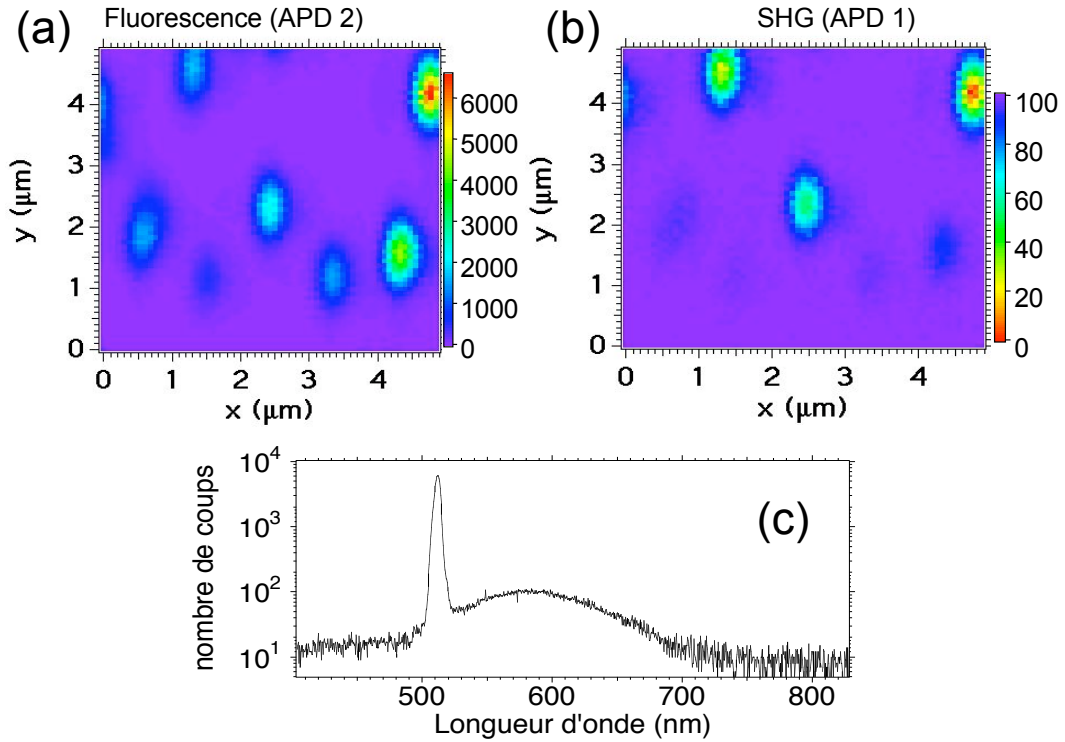


FIG. 3.3 – Signaux de fluorescence à deux photons et de génération de second harmonique observés dans un film sol-gel mince dopé avec des assemblées de molécules de CMONS (pompage avec le laser impulsif saphir dopé titane, $\lambda = 1029$ nm). La taille de ces assemblées moléculaires est estimée à 200 nm par des mesures indépendantes par microscopie électronique. (a) Signal de fluorescence à deux photons. (b) Signal de génération de second harmonique. Les échelles de droite des figures (a) et (b) indiquent le nombre de coups intégrés sur 20 ms. La forme allongée du spot est probablement due à une anamorphose du faisceau introduite par un réglage imparfait des optiques de renvoi le long du trajet du faisceau. Ce défaut est sans importance pour l'étude réalisée. (c) Spectre enregistré sur le spectrographe lorsque l'excitation laser est focalisée sur un émetteur isolé ayant une forte émission de second harmonique). Ce spectre, correspondant à une durée d'intégration de 30 s, montre bien un pic de second harmonique très intense, décalé spectralement d'un large fond de fluorescence.

taille plus importante (de l'ordre de 2 μm), pour lesquels la surface représente une plus faible proportion de molécules par rapport au volume.

3.1.4 Analyse en polarisation de la lumière issue d'un nanocristal

Nos premières observations, décrites dans la Réf.[103], ont été approfondies, dans le cadre de la thèse de doctorat de Véronique LE FLOC'H [102], en effectuant une analyse en polarisation de la fluorescence à deux photons et du signal de second harmonique. Pour cette étude, la lame dichroïque DM2 de la fig.3.2 est remplacée par un cube séparateur de polarisation, de sorte que APD1 détecte la composante de polarisation horizontale tandis que APD2 détecte la composante verticale. Cette expérience a permis de montrer que les centres fluorescents observés au sein de l'échantillon étaient majoritairement cristallins [105].

La modélisation des signaux obtenus permet également, pour chacun des nanocristaux observés, de remonter à l'orientation des axes cristallographiques par rapport au plan de

l'échantillon. On notera que cette détermination, au niveau du nano-objet individuel, était impossible avec les techniques usuelles de caractérisation structurale, comme par exemple la diffraction de rayons X.

3.1.5 Perspectives

Nous allons améliorer la sensibilité de la détection du signal de génération de second harmonique afin d'être capable de détecter le rayonnement de second harmonique d'objets encore plus petits en taille que les nanocristaux étudiés, lesquels avaient un diamètre d'environ 200 nm. Nous envisageons pour cela de remplacer la détection directe que nous réalisons en régime de comptage de photons, par une *détection homodyne*, mettant à profit les propriétés de cohérence du rayonnement de second harmonique et pour laquelle la sensibilité est fixée par l'intensité de l'oscillateur local. Des travaux ont déjà prouvé qu'une telle technique permettait d'atteindre la sensibilité du bruit de photons sur une mesure de signal de second harmonique [106, 107].

Des tests préliminaires ont été menés par V. LE FLOC'H, S. BRASSELET et J.-F. ROCH. Ils ont montré que malgré un chemin optique complexe incluant le passage à travers les optiques d'un microscope, on pouvait obtenir des franges avec un bon contraste, provenant de l'interférence entre le faisceau d'un oscillateur local (laser femtoseconde de pompage doublé dans un cristal doubleur), et le signal de second harmonique émis par un cristal macroscopique placé sur la platine du microscope.

Nous allons à présent développer le système d'acquisition du signal d'interférence issu de la détection homodyne, dans le régime d'excitation impulsionnelle. Ce type de dispositif a été développé pour des applications dans le domaine du traitement quantique de l'information et nous nous inspirons des travaux décrits dans les références [108] et [109] pour le construire.

Le travail que nous poursuivons dans ce domaine est désormais effectué dans le cadre d'une "AC Nanosciences" que nous avons obtenue en juin 2004, en collaboration avec les équipes de J.-J. GREFFET et R. CARMINATI à l'École Centrale, et de F. CHARRA au CEA/Saclay. Dans le cadre de ce projet intitulé "Détection du rayonnement de second harmonique de nanostructures individuelles", nos équipes concevront des nanostructures permettant d'exalter le champ éclairant l'objet étudié et de jouer également le rôle de nano-antennes afin de maximiser le couplage de l'objet avec le détecteur. Deux systèmes seront plus spécifiquement modélisés puis étudiés expérimentalement : des substrats structurés comportant un système périodique de nano-objets métalliques, et une jonction de microscope à effet tunnel. La principale contribution de notre équipe au LPQM portera sur les aspects expérimentaux de ces études, et plus spécifiquement sur la mise au point de la détection homodyne en régime d'excitation impulsionnelle ainsi que la réalisation et la caractérisation des substrats texturés.

3.1.6 Reproductions *ci-après* des publications relatives à ce travail

□ "Second Harmonic Generation and Fluorescence of CMONS Dye Nanocrystals Grown in a Sol-Gel Thin Film" [103]

F. Treussart, E. Botzung-Appert, N.-T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch, et R. Pansu, *Chem-PhysChem* **4**, 757 (2003).

□ "*In situ* diagnostic of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy" [105]

S. Brasselet, V. Le Floc'h, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, et A. Ibanez, *Rhys. Rev. Lett.* **92**, 207401 (2004).

- [5] F. Freeman, K. Lee, W. J. Hehre, *Struct. Chem.* **2002**, 13, 149–160; F. Freeman, F. Gamarooni, W. J. Hehre, *Struct. Chem.* **2002**, 13, 115–131.
- [6] *Conformational Behavior of Six-Membered Rings* (Ed.: E. Juaristi), Wiley-VCH, New York, **1995**; E. Juaristi, G. Cuevas, *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1995**.
- [7] I. Robina, P. Vogel, Z. J. Witczak, *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 1177–1214.
- [8] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104, 4811–4815.
- [9] Gaussian 98 (Revision A.11.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [10] Full geometry optimization without restrictions was obtained for all cases except those that are indicated. The calculation of frequencies was performed at 298.15 K and 1 atm.
- [11] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154–2161; C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853–5860.
- [12] J. B. Lambert, C. E. Mixan, D. H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4634–4639.
- [13] D. Cremer, K. J. Szabo in ref. [6], p. 97.
- [14] The internal coordinates involved in the imaginary frequency of each transition state here described allowed connection of the transition state with the two associated minima, and will be described elsewhere.
- [15] Modeling of the puckering of a variety of pyranoses has been performed with MM3* (see M. K. Dowd, W. M. Rockey, A. D. French, P. J. Reilly, *J. Carbohydr. Chem.* **2002**, 21, 11–25, and references therein).

Received: October 18, 2002 [Z 547]

Revised: April 8, 2003

Second Harmonic Generation and Fluorescence of CMONS Dye Nanocrystals Grown in a Sol-Gel Thin Film**

François Treussart,^[a] Estelle Botzung-Appert,^[b] Nguyet-Thanh Ha-Duong,^[c] Alain Ibanez,^[b] Jean-François Roch,^[a] and Robert Pansu^[c]

KEYWORDS:

fluorescence spectroscopy • nonlinear optics • organic nanocrystals • second harmonic generation • single-molecule studies

Over the past few years, the imaging of fluorescent nanoscopic probes has attracted much interest in order to obtain an insight into physical, chemical, and biological processes.^[1, 2] However, the bleaching of fluorescent molecular probes severely limits the tracking of long time scale processes on the single-molecule level. The observation of second harmonic generation (SHG) from a local nanoscopic emitter not only circumvents this drawback, but also complements fluorescence microscopy in probing local molecular spatial organization.^[3] Although SHG is orders of magnitude less efficient than fluorescence, it can be enhanced at metal surfaces with nanometer-size features^[4] and observed by apertureless near field optical microscopy.^[5] Advances in molecular engineering have also led to the design of molecular structures with high nonlinear hyperpolarizabilities (see, for example, refs. [6–9]), yielding very efficient two-photon-excited fluorescence and SHG at the molecular level.^[10] When grown in a non-centrosymmetric crystalline phase, such molecules can yield strong nonlinear signals, even for nanometer-sized particles, as has recently been shown for *N*-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol.^[11, 12] As already observed in SHG from Langmuir–Blodgett films,^[13] no phase matching constraint exists in the longitudinal direction, since the coherence length is much larger than the nanoparticle diameter. As a consequence, the second harmonic generation appears with equal

[a] Dr. F. Treussart, J.-F. Roch

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan
Laboratoire du CNRS, UMR 8537, associé à l'École Normale Supérieure de Cachan
61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex (France)
Fax: (+33) 1–47–40–2465
E-mail: treussar@physique.ens-cachan.fr

[b] E. Botzung-Appert, A. Ibanez

Laboratoire de Cristallographie, CNRS
BP 166, 38042 Grenoble cedex 09 (France)

[c] N.-T. Ha-Duong, R. Pansu

Laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire
ENS de Cachan Laboratoire du CNRS, UMR 8531, associé à l'École Normale Supérieure de Cachan
61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex (France)

[**] CMONS = cyano-1-(4-nitrophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethene

efficiency in the forward and backward directions. This property greatly simplifies the experimental setup for the nonlinear imaging of such nanocrystals.

Herein, we report the preparation of nanocrystals of 1-cyano-1-(4-nitrophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethene (CMONS) grown in a sol-gel thin film. We show that these crystals are simultaneously strongly active in SHG and two-photon induced fluorescence. In order to investigate nonradiative decay processes taking place in the crystals, we compare the excited state lifetime of single nanocrystals in a sol-gel thin film to that of much larger crystals with micrometric diameters of about 2 μm (bulk sample).

CMONS, which was first synthesized for its potentially high nonlinear properties,^[14] is a π -conjugated charge transfer organic molecule with electron acceptor and donor groups connected by an electron-transmitting chain (see inset of Figure 1). Although CMONS is almost nonfluorescent in solution due to

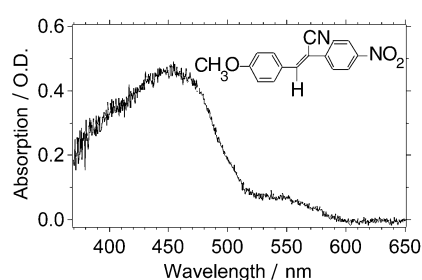


Figure 1. Absorption spectrum of a single CMONS-a microcrystal with a diameter of $\approx 2 \mu\text{m}$. The inset shows the structure of CMONS.

fast photoisomerization,^[15] it exhibits a strong fluorescence in the solid state. A previous study revealed that CMONS can crystallize in three different polymorphs,^[16] labeled *a*, *b*, and *c*. A recent work reported that only the *a* and *c* polymorphs can be crystallized in free or confined (gels) solutions, whereas CMONS-*b* is obtained from the melt.^[17] CMONS-*c* exhibits a centrosymmetric structure (monoclinic $P2_1/n$)^[17] and the *a* and *b* polymorphs are non-centrosymmetric (monoclinic C_2).^[18] The SHG activity of CMONS-*a* is high (250–300 times that of urea, as measured from powder signals^[14]), whereas that of CMONS-*b* is very weak.

As a bulk reference for the experiments on nanocrystals, we grew CMONS-*a* microcrystals (mean size $\approx 2 \mu\text{m}$) by the rapid evaporation of one droplet of CMONS dissolved in a toluene solution, deposited on a microscope coverplate. Figure 1 shows the absorption spectrum of a single CMONS-*a* microcrystal with an absorption maximum around 450 nm. In order to have a two-photon induced fluorescence signal with a similar intensity to that of the SHG, we chose an excitation wavelength centered at 1029 nm. This induced a very low efficiency of two-photon induced fluorescence, since the resulting single-photon excitation wavelength (514.5 nm) is located far enough from the absorption resonance.

Samples with a range of molar fraction, $d = [\text{CMONS}]/[\text{alkoxide}]$, of CMONS to silicon alkoxide were synthesized, with d values ranging between 2×10^{-4} and 10^{-2} . Figure 2a shows a

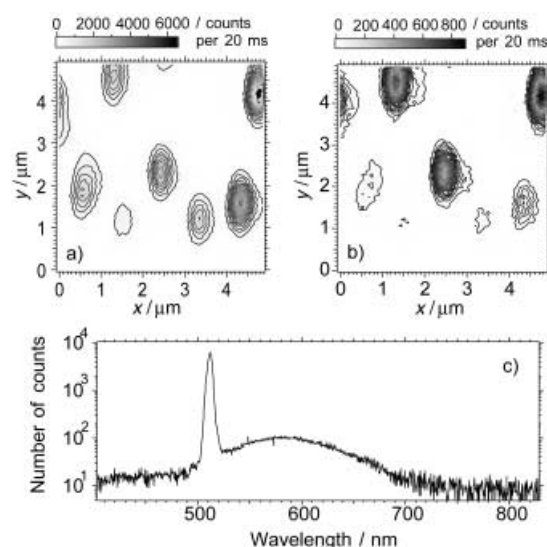


Figure 2. Simultaneous mapping of a) two-photon induced fluorescence and b) SHG of a thin sol-gel film doped with CMONS nanocrystals (excitation wavelength centered at 1029 nm, pulse width ≈ 100 fs, energy per excitation pulse ≈ 36 pJ, sample molar fraction $d = 4 \times 10^{-3}$). The elliptical shape of the spots only reflects the intensity distribution of the excitation laser at the focal point of the objective, and is not related to the shape of the emitters, since their size is much smaller than the size of the spots. c) Spectrum of the light emitted by a single nanocrystal (integration time = 30 s). The narrow peak of SHG is limited by the excitation laser spectral width. The spectrum is not corrected from the wavelength sensitivity of the CCD array, which was nearly flat in the spectral range 500–650 nm.

two-photon induced fluorescence raster-scan of the sample for a molar fraction 4×10^{-3} . Well-dispersed emitters, homogeneously distributed, were observed with a surface density of about $0.3 \mu\text{m}^{-2}$. Although the size of each spot was limited by the optical resolution of the experimental setup, it could be attributed to the fluorescence of a single CMONS nanocrystal. Figure 2b shows the simultaneous mapping of the SHG signal. Only half of the emitters showed a strong signal in the SHG. This is mainly due to the non-optimized orientation of the nanocrystals crystalline axes relative to the linear excitation polarization. Over the whole sample, very few emitters were not active in the SHG, whatever the incident polarization. Those emitters were either noncrystalline aggregates or CMONS-*c* crystals. Figure 2c shows the spectrum of the light coming from a single emitter in the same sample with $d = 4 \times 10^{-3}$. An intense and narrow peak of SHG superimposed on the fluorescence spectrum confirmed the existence of CMONS-*a* polymorph nanocrystals in the sol-gel thin film.^[19]

In samples of molar fractions lower than 4×10^{-3} , we only found a few nanocrystals and mostly two-photon induced fluorescence spots which did not emit SHG light. For $d = 2 \times 10^{-3}$, those spots were fainter than in the sample of molar fraction 4×10^{-3} but were distributed with a larger surface density of about $1 \mu\text{m}^{-2}$. Most of them exhibited a single-step bleaching of their fluorescence. Such a behavior can be attributed to single, isolated CMONS molecules. In those samples, the remaining spots which showed multistep bleaching or rapid exponential decay were considered to be molecular

aggregates without any crystalline order. On the other hand, samples with a d value larger than 4×10^{-3} exhibited a surface density of crystals too large to allow one to address them individually.

In order to quantify the fluorescence yield of the nanocrystals, we also carried out excited state lifetime measurements and compared the lifetime of the nanocrystals to that of the microcrystals (Figure 3). The main component of the instrumen-

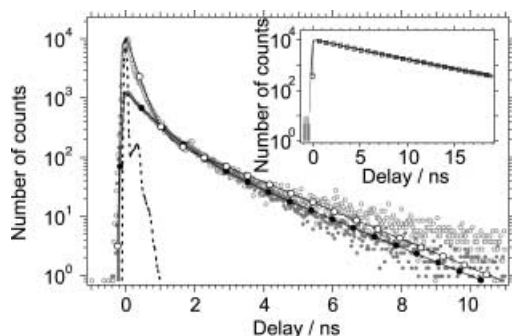


Figure 3. Excited-state lifetime measurement of a nanocrystal, either intrinsic ($\circ$) or with Cybachron Blue ($\bullet$). The solid lines with markers are fits of the data by the convolution of the instrumental response function (---) and the linear superposition of two exponentially decreasing functions. The inset shows the excited state lifetime measurement of a CMONS-a microcrystal (fit marked with $\square$), used as a reference.

tal response function (IRF, dashed line) is roughly approximated by a FWHM = 60 ps gaussian function. The lifetime data were then fitted with the convolution of the IRF and a multiexponential decay function with short and long decay components. For nanocrystals with $d = 4 \times 10^3$, such a fit (curve with $\circ$ labels) gives a main short lifetime component of 0.23 ns and a longer one of about 1.8 ns, with an amplitude 48 times smaller than the short component. In comparison, a CMONS-a microcrystal (inset of Figure 3) gives a quasi-monoexponential decay with a longer lifetime of about 5.0 ns for particles with a diameter of 2 μm . We also observed that the excited-state lifetime decreases with the size of the microcrystal. The curve labeled by $\bullet$ on Figure 3 is the excited state lifetime decay of a single nanocrystal when Förster acceptors (Cybachron Blue) were added. We observed that the relative weight of the short component lifetime to the long one strongly decreased, by an order of magnitude, to about 4.8. This observation indicates that the short component is due to nonradiative processes that occur at the surface of the crystals where the Cybachron Blue fixes itself. These processes can be attributed to fast photoinduced isomerization that exists for stilbene,^[20] of which CMONS is an analogue. Moreover, as in photosynthetic antenna processes, the excitation of a molecule sitting in the core of a crystal can diffuse towards surface molecules,^[21] where it is then dissipated by isomerization. As the diffusion length of excited states in such molecular crystals is of the order of a few nanometers, a reduction of fluorescence within a range of only a few nanometers is induced. This analysis

is therefore consistent with our experimental observations for both nano- and microcrystals.

As expected from a nonresonant process, we observed that the SHG signal was much more photostable than the two-photon induced fluorescence. The resistance to bleaching of a single microcrystal 3 μm in diameter is shown in Figure 4, where

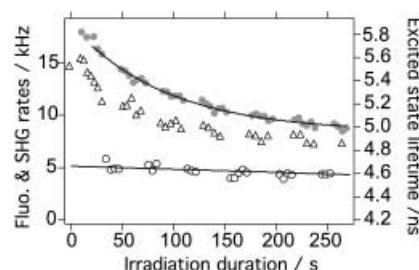


Figure 4. Left scale: SHG ($\circ$) and two-photon induced fluorescence ($\bullet$) signals for a microcrystal versus illumination duration. Solid lines are fits by exponentially decreasing functions for the fluorescence and SHG signals. Right scale: excited-state lifetime (Δ) versus illumination duration.

both the SHG signal and the fluorescence rate P_f have been recorded, along with the excited-state lifetime τ , as a function of irradiation time, over about 5 min. The fluorescence intensity decrease of about 50% observed is then due to two phenomena: the photobleaching of the chromophores and the increase of nonradiative processes for the remaining ones. The latter process is evidenced by the reduction of the measured value of τ . This effect also proves that the photoproducts act as sinks for the excited state of the surviving chromophores. Since the number of emitting fluorophores is proportional to P_f/τ , one estimates that about 40% of the molecules were photobleached after the 5 min illumination. During that time, the SHG signal was reduced by only 9%. This shows that, despite the photobleaching process, the CMONS-a crystal structure was preserved. Preliminary studies show that the SHG emitted by single CMONS nanocrystals in a sol-gel matrix is also very stable with time. Both fluorescence and SHG signals decrease by the same relative amounts, for both nanocrystals and microcrystals.

In this work, we used scanning confocal microscopy to study the fluorescence and SHG properties of a nanocomposite material made of organic nanocrystals grown in a thin sol-gel film. We showed that the nanocrystals exhibited a strong SHG signal, which proves that they are grown in the CMONS-a non-centrosymmetric phase. The fluorescence lifetime of a single nanocrystal was found to be about twenty times smaller than that of a microcrystal, considered as a bulk reference, due to the fast isomerization of molecules at the surface of the crystals. Finally, let us stress that nonlinear organic nanocrystals such as those studied in this article may be a good alternative to fluorescent probes which suffer from bleaching after a finite number of excitations, and could therefore be of potential interest for labeling biological samples.

Experimental Section

Preparation of nanocrystals in a sol-gel thin film: The nanocrystals were prepared following the nanocomposite thin film process described in detail in refs. [22, 23]. Thin films, with a thickness of $\approx 0.5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$, were obtained by spin-coating on a microscope coverplate from a solution that contained silicon alkoxide as the sol-gel precursor, a small amount of water for the hydrolysis and condensation of the alkoxide, an organic solvent (tetrahydrofuran), and the dissolved CMONS molecules. Fast evaporation of the solvent during the spin-coating process induced a high supersaturation of the CMONS chromophore, so that the nucleation and growth of a large number of organic nanocrystals occurred simultaneously with the formation of the sol-gel matrix. This quickly lowered the organic concentration below the critical concentration of self-nucleation. The combination of all these effects led to a "single burst" of nucleation and to the formation of homogeneously dispersed nanocrystals with a narrow size distribution. The latter depended strongly on the rotation speed of the spin-coating apparatus: the higher the rotation speed, the more narrow the size distribution.^[22]

Fluorescence and SHG imaging setup: The nanocrystals were nonresonantly excited by two-photon illumination with a titanium-sapphire-pulsed laser^[24] (repetition rate of 82 MHz, pulse duration $\approx 100\text{ fs}$) set at $\lambda = 1029\text{ nm}$. The typical energy per excitation pulse used was 36 pJ. The excitation light had a linear polarization that could be rotated. This beam was then focused onto the sample by an oil-immersion objective (numerical aperture, NA = 1.4, $\times 60$) in an inverted microscope. The two contributions, fluorescence and SHG, of the light emitted by the sample were collected by the same objective and separated by a dichroic mirror. The latter reflected the SHG component which was focused onto a silicon avalanche photodiode operating in single-photon counting mode (APD1). The fluorescence component was transmitted by the dichroic mirror and focused onto another avalanche photodiode (APD2). A band-pass filter was placed in front of APD1 in order to select the SHG signal and suppress the remaining fluorescence reflected by the dichroic mirror. Similarly, a rejection (notch) filter centered at 514.5 nm and placed in front of APD2 removed the remaining SHG signal still transmitted by the dichroic mirror. Using a beamsplitter, half of the collected light was sent towards a spectrograph which imaged the emission spectrum of a single nanocrystal onto a thermoelectrically cooled CCD array (Andor Technology, Belfast). The spectral resolution was around 1 nm FWHM. To record the absorption spectrum of a single microcrystal (see Figure 1) the sample was illuminated from above by a large collimated white-light beam. The microcrystal was placed at the focus of the microscope objective and the collected light was sent to the spectrograph through a multi-mode fiber having a 50 μm core diameter which also served as the pinhole of the confocal setup.

Excited-state lifetime measurements: For these measurements, we used a configuration of the setup described in ref. [25], in which the detection was done with a photomultiplier tube in order to achieve a better time resolution than with the APDs. Either the SHG or the fluorescence light was selected by appropriate filters.

The authors thank Jean-François Nicoud for synthesizing the CMONS molecule. They acknowledge fruitful discussions with Sophie Brasselet, Véronique Le Floch, Romain Alléaume and Joseph Zyss. Part of the work at ENS Cachan was supported by the ACI "Nanostructures: effets physiques et fonctionnalités" (Ministère de La Recherche et de L'Enseignement Supérieur) and was done within the framework of "Institut Fédératif de Recherche d'Alembert".

- [1] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1.
- [2] W. Moerner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 910.
- [3] J. Mertz, *C. R. Physique* **2001**, *2*, 1153.
- [4] C. Anceau, S. Brasselet, J. Zyss, P. Gadenne, *Opt. Lett.* **2002**, *28*, 713.
- [5] A. Zayats, T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar, J. Mlynek, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4545.
- [6] H. Jiang, A. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3657.
- [7] H. Nalwa, T. Wanatabe, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, **1997**.
- [8] P. Prasad, D. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, **1991**.
- [9] D. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, **1987**.
- [10] M. Blanchard-Desce, *C. R. Physique* **2002**, *3*, 439.
- [11] D. Jakubczyk, Y. Shen, M. Lal, C. Friend, K. Kim, J. Świątkiewicz, P. Prasad, *Opt. Lett.* **1999**, *24*, 1151.
- [12] Y. Shen, J. Świątkiewicz, J. Winiarz, P. Markowicz, P. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2946.
- [13] I. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss, R. Hann, P. Gordon, B. Bothwell, S. Gupta, S. Allen, P. Robin, E. Chastaing, J.-C. Dubois, *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 803.
- [14] Y. Wang, W. Tam, S. H. Stevenson, R. A. Clement, J. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 136.
- [15] D. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
- [16] S. Oliver, T. Perry, P. Dunn, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 307.
- [17] R. M. Vrcelj, E. E. Shepherd, C.-S. Yoon, J. N. Sherwood, A. R. Kennedy, *Crystal Growth & Design* **2002**, *2*, 609.
- [18] N. Sanz, P. Baldeck, J.-F. Nicoud, Y. L. Fur, A. Ibanez, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 867.
- [19] Ongoing experiments using polarization-resolved SHG will allow us to get quantitative information on the nanocrystals space group symmetry.
- [20] M. E. Sigman, J. Barbas, S. Corbett, Y. Chen, I. Ivanov, R. Dabestani, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *138*, 269.
- [21] R. Méallet-Renault, P. Denjean, R. Pansu, *Sens. Actuators B* **1997**, *59*, 108.
- [22] J. Zaccaro, N. Sanz, E. B. Appert, P. Baldeck, A. Ibanez, *C. R. Physique* **2002**, *3*, 463.
- [23] N. Sanz, Y. Usson, A. Gaillot, P. Baldeck, A. Ibanez, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2723.
- [24] F. Treussart, R. Alléaume, V. L. Floch, L. Xiao, J.-M. Courty, J.-F. Roch, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 093601.
- [25] L. Schouffet, P. Denjean, R. Pansu, *J. Fluoresc.* **1997**, *7*, 155.

Received: January 30, 2003 [Z 681]

***In Situ* Diagnostics of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy**

Sophie Brasselet, Véronique Le Floc'h, François Treussart, Jean-François Roch, and Joseph Zyss
*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (CNRS UMR 8537), Ecole Normale Supérieure de Cachan,
61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan CEDEX, France*

Estelle Botzung-Appert and Alain Ibanez
Laboratoire de Cristallographie, BP 166, 38042 Grenoble CEDEX 09, France
(Received 2 September 2003; published 19 May 2004)

We elucidate the crystalline nature and the three-dimensional orientation of isolated organic nanocrystals embedded in a sol-gel matrix, using a polarized nonlinear microscopy technique that combines two-photon fluorescence and second harmonic generation. This technique allows the distinction between monocrystalline structures and nanoscale polycrystalline aggregates responsible for incoherent second harmonic signals.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.207401

PACS numbers: 78.67.Bf, 42.65.-k, 61.82.Rx

The optical properties of nanoparticles have recently attracted much attention. In addition to metallic and semiconductor nanoparticles which are now used as biomarkers and as the building blocks of nanostructured materials [1], their organic counterparts constitute an interesting alternative. Advances in molecular engineering have enabled the design of molecular structures of various resonances and symmetries with optimized one- and two-photon absorption cross sections [2], or combining different optical properties such as luminescence and second harmonic generation (SHG) [3]. In addition, macroscopic molecular arrangements have been optimized using the tensorial oriented gas model [4], which predicts that an enhancement of the SHG efficiency is expected from the noncentrosymmetric crystalline arrangement of efficient nonlinear molecules. Molecular nanocrystals can be therefore envisioned as a new class of multifunctional nanoscale materials. In the case of organic nanocrystals, however, the traditional crystalline characterization techniques have raised many practical barriers due to their low concentration and fragility. Consequently, the elucidation of their crystalline nature has been thus far indirect or averaged over a large number of nanocrystals [5].

In this Letter, we show that two-photon nonlinear microscopy permits *in situ* characterization of isolated organic nanocrystals grown in an amorphous sol-gel matrix. The diagnostic is based on polarization resolved two-photon excited fluorescence (TPF) and SHG. TPF is an incoherent process allowed in centrosymmetric and noncentrosymmetric media, which exhibits a specific anisotropy depending on the medium symmetry. On the other hand, SHG is the signature of a crystalline noncentrosymmetric phase in the sample, with a sensitivity down to the nanometric scale [6,7]. We show that the polarization analysis of both TPF and SHG from nano-

crystals allows the unambiguous discrimination between isolated monocrystalline and polycrystalline systems. Moreover, once a nanocrystal has been identified as monocrystalline, a detailed model for both TPF and SHG polarization responses accounting for the unit-cell symmetry allows the determination of its three-dimensional orientation within the host matrix.

The organic nanocrystals that we investigate are based upon the α -[(4'-methoxyphenyl)methylene]-4-nitro-benzene-acetonitrile molecule (CMONS), which exhibits efficient luminescence and quadratic nonlinearity under two-photon excitation [8–10]. The bulk crystalline phases of such crystals have three possible polymorphic forms, two being noncentrosymmetric with a very similar unit-cell crystal geometry [forms (a) and (b)] [10–12]. The preparation of the organic nanocrystals in sol-gel glasses relies on the control of the nucleation and growth kinetics of the dye confined in the pores of the gel [10]. CMONS nanocrystals were grown in 1:1 tetramethoxysilane(TMOS):methyltrimethoxysilane(MTMOS) matrices with a controlled CMONS:alkoxides molar fraction. The sols containing the alkoxide solvent, water, and organic phases are directly spin coated on a glass substrate. The presence of nanocrystals in the sol-gel film after spin coating was ascertained by measurement of the material melting point using differential scanning calorimetry. Previous works on such materials have shown through bulk spectroscopy characterizations that the nanocrystals are in the predominant thermodynamically stable (a) form, with a luminescence maximum peaking around 500–580 nm [10]. The particle mean size, which depends on the preparation parameters such as temperature and matrix porosity, ranges from 20 to 100 nm. In this work, we use a CMONS:alkoxides molar fraction of 4×10^{-3} which results in the smallest particle size. At this stage, however, there is no knowledge of the

crystalline quality of the nanocrystals within the sol-gel matrix; therefore we focus on the optical properties of each individual particle.

CMONS nanocrystals immobilized in the sol-gel film (0.5–1 μm thickness) are imaged using an inverted two-photon microscopy setup with an excitation wavelength of 987 nm from a Ti:Sa laser (150 fs pulses duration, 82 MHz repetition rate) [13]. The reflection geometry, which uses a dichroic mirror to provide the incident IR light onto the sample, is well suited for the observation of SHG from structures of subwavelength size, this optical process being in this case insensitive to nonlinear phase-mismatch effects. The SHG signal, at half of the incident wavelength (493.5 nm), is spectrally shifted from the TPF emission maximum (at around 570 nm in the studied films), and can therefore be detected separately using appropriate spectral filters [14]. TPF and SHG scanning microscopy images exhibit isolated spots (about 1 per 10 μm^2) with diffraction limited resolution [Fig. 1(a)]. The polarized two-photon microscopy technique consists of rotating the incident IR linear polarization while recording the SHG or TPF signals along two perpendicular (X and Y) polarization directions for each isolated nanocrystal. We will show that this simple scheme allows the distinction between monocrystalline and polycrystalline forms.

In order to model the polarization responses of both optical processes, we first assume a monocrystalline CMONS nanocrystal whose unit-cell orientation is defined by the Euler set of angles $\Omega = (\theta, \phi, \psi)$, as illustrated in Fig. 1(b). The CMONS crystalline unit cell in its noncentrosymmetric form (a) is represented in Fig. 2. The unit cell is composed of four CMONS molecules ar-

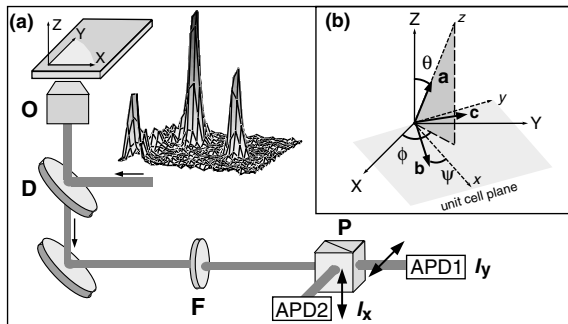


FIG. 1. (a) Experimental detection scheme. F: filter; D: dichroic mirror; P: polarizing beamsplitter; O: microscope objective ($\times 60$, N.A. = 1.4); APD1, APD2: silicon avalanche photodiodes. The 3D plot shows an optical SHG intensity raster scan of a $7.6 \mu\text{m} \times 7.6 \mu\text{m}$ area. Each spot, whose diameter of about 400 nm is limited by diffraction, is associated with an isolated CMONS nanocrystal. The higher peak signal corresponds to 300 counts integrated over 20 ms. (b) Orientation of the unit-cell frame (a, b, c) in the macroscopic frame (X, Y, Z). The (x, y, z) axes relate to the nanocrystal frame with (x, y) defining the unit-cell plane (see Fig. 2).

ranged according to the monoclinic C_c crystalline space group [11]. The macroscopic polarization responses from monocrystalline nanocrystals are dependent on their unit-cell orientation Ω . The TPF optical response involves the molecular fourth order γ and second order α susceptibility tensors, which participate, respectively, to the two-photon absorption and the one-photon emission processes. The TPF intensity analyzed in the I polarization direction is proportional to [13]

$$I_I^{\text{TPF}}(\Omega) = \alpha_{II}(\Omega) \sum_{J,K,L,M} \gamma_{JKLM}(\Omega) \overline{E_J E_K E_L E_M}, \quad (1)$$

where the I, J, K, L, M indices span the macroscopic frame (X, Y), and $(\dots)$ denotes photodetection temporal averaging. The E_I components are the incident field polarization projections on each macroscopic axis. The SHG optical response stems from the molecular third order β susceptibility tensor. The resulting intensity analyzed in the I polarization direction for a monocrystalline structure originates from the coherent addition of induced nonlinear polarizations from each molecule in the crystal, and is therefore proportional to

$$I_I^{\text{SHG}}(\Omega) = \sum_{J,K,L,M} \beta_{IJK}(\Omega) \beta_{ILM}(\Omega) \overline{E_J E_K E_L E_M}. \quad (2)$$

Using Eqs. (1) and (2) and in-plane rotation of the incident polarization, each of the macroscopic coefficients α_{II} , β_{JKL} , and γ_{IJKL} can be deduced. These coefficients depend on the orientation angle set Ω and on the unit-cell susceptibility components α_{ij} , γ_{jklm} , and β_{ijk} with $(i, j, k) = (a, b, c)$. For any t tensor with components $t_{1\dots N}$ expressed in the macroscopic frame, the Ω dependence of these coefficients can be readily calculated from

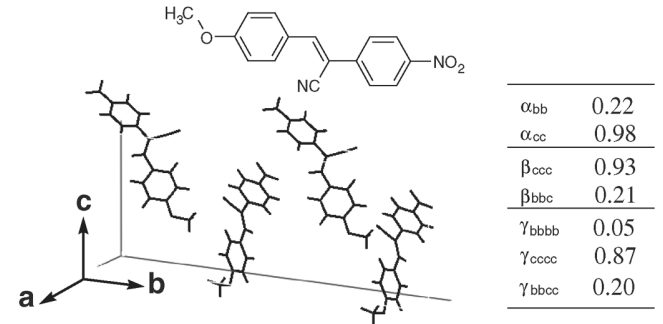


FIG. 2. Molecular structure of CMONS and unit-cell representation of the crystalline form (a), adapted from Ref. [11]. The unit cell is constituted by four CMONS dipoles tilted with an angle of $\pm 25.5^\circ$ relative to the (c) axis. The table shows the nonvanishing coefficients of the microscopic susceptibility tensors of the CMONS unit cell. All out-of-plane contributions involving the index (a) can be neglected, as one can assume that the molecules lie in the (b, c) plane of the unit cell [11]. The coefficients are normalized so that their tensorial norm is equal to unity. Nondiagonal coefficients are equal for permutations on all indices.

a projection law $t_{I...N}(\Omega) = \sum_{i,...,n} t_{i...n} \cos(i, I)(\Omega) \cdots \times \cos(n, N)(\Omega)$, where the $\cos(i, I)$ functions of (θ, ϕ, ψ) express the unit-cell frame projection in the macroscopic frame. Consequently, the exploration of polarization responses finally relies on the knowledge of the microscopic α and γ tensor coefficients for TPF detection, and of the β tensor coefficients for SHG. At the molecular scale, we modeled a single CMONS molecule by a rodlike system of susceptibility components denoted $\alpha_{uu}^{\text{cmons}}$, $\beta_{uuu}^{\text{cmons}}$, and $\gamma_{uuuu}^{\text{cmons}}$, u defining the CMONS fundamental dipole direction in the molecular frame [8]. The unit-cell tensor coefficients are constructed from the addition of each molecular contribution accounting for their respective orientation in the unit cell, according to the oriented gas model. This model neglects possible contributions from intermolecular interactions in the susceptibility calculations [4]. Numerical values of the resulting α , β , and γ tensor coefficients in the unit-cell (a, b, c) frame are given in the table of Fig. 2, the few nonvanishing remaining coefficients being consistent with the unit-cell symmetry. The off-diagonal tensor coefficients are the signature of the multipolar symmetry of the CMONS nanocrystals, which strongly influences the polarization dependence of the macroscopic optical responses.

Figure 3 shows a typical example of signals from two isolated nanocrystals, exhibiting various TPF and SHG polarization responses analyzed in the X and Y directions. These signals can be simultaneously fitted with the previous model, which is a clear evidence of monocrystalline structures. Moreover, the fit of both TPF and SHG features permits the retrieval of the orientation parameters of such nanocrystals, using Eqs. (1) and (2) [15]. This example shows a typical situation where two nanocrystals

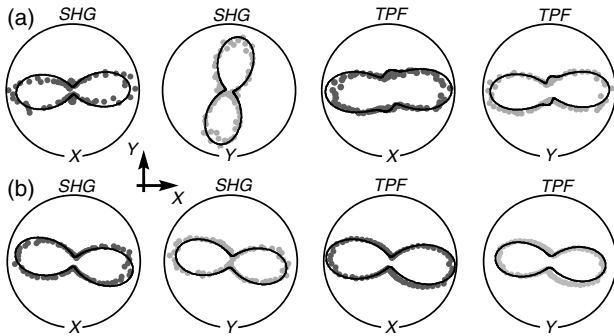


FIG. 3. TPF and SHG polarization responses of two monocrystalline nanocrystals in the X and Y analyzed polarization directions (indicated at the bottom of the circles). The data are displayed with similar sizes, although they are of different amplitudes. The fits with the monocrystalline model give the following orientation parameters within a $\pm 5\%$ error range: (a) $(50^\circ, 60^\circ, 70^\circ)$; (b) $(80^\circ, 80^\circ, 110^\circ)$. These angles are defined within the $[0, 180^\circ]$ angular range. Note that the combinations (θ, ϕ, ψ) , $(\theta, \phi + 180^\circ, \psi)$, and $(\theta, \phi, \psi + 180^\circ)$ give identical polarization responses.

of different orientations exhibit similar TPF polarization responses, with, on the contrary, very different SHG responses. This originates from the distinct tensorial nature of these two optical processes: TPF involves even order tensors and is sensitive to the axial order terms of the molecular distribution (symmetric contributions), whereas SHG is sensitive to odd order parameters (non-centrosymmetric contributions). This complementarity is therefore the key point in the determination of the 3D orientation of isolated nanocrystals [16]. In comparison, traditional fluorescence microscopy measures only the in-plane orientation of the emitters, while the access to out-of-plane contributions requires the use of complex optical field geometries or variable incident angle measurements [17,18]. In the present measurements, the determination of the three (θ, ϕ, ψ) angles is furthermore unambiguous. Indeed, a slight change of one of the three Euler angles (by typically $\pm 5^\circ - 10^\circ$) would clearly modify differently the TPF and SHG polarization responses. Moreover, another type of analysis, which consists of using the experimental TPF and SHG anisotropy ratios in order to determine the unit-cell orientation, gives similar results by ruling out any solution that does not correspond to polar plots such as those shown in Fig. 3.

It is visible from the measurements on monocrystalline structures of Fig. 3 that the TPF polarization responses in the X and Y analysis directions have the same shape, although they are of different amplitudes. This effect is also predicted mathematically by the model. A departure from this main characteristic is therefore evidence of a nonmonocrystalline phase which contains at least two or more nanocrystals. Such behavior, as represented in Fig. 4, is typically observed for about 30% of the measured nanocrystals. The TPF and SHG features of Fig. 4(a) are identical and have a (X, Y) axial symmetry for crossed polarization excitations. Such symmetry, fixed by the detection polarization directions, is a signature of incoherent emission from an isotropic orientational distribution of emitters. This effect, which has been observed in Rayleigh scattering experiments in solutions [19], has been only moderately investigated thus far in the study of nanoparticles [20]. In the case of the CMONS

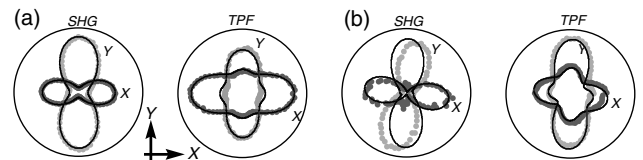


FIG. 4. TPF and SHG polarization responses of two non-monocrystalline nanocrystals in the X and Y analyzed polarization directions. (a) A nearly isotropic nanocrystal. (b) A polycrystalline nanocrystal, for which the polar plot fits are obtained from the incoherent addition of two nanocrystals of orientations $(70^\circ, 160^\circ, 60^\circ)$ and $(70^\circ, 55^\circ, 65^\circ)$. This combination of angles is not the unique solution for the fit.

nanoparticles, an incoherent SHG emission is made possible by their subwavelength size, contrary to micrometer-scale particles for which the SHG efficiency is expected to depend strongly on the particle size when it approaches the coherence length. Such an effect can occur from the nanoscale assembly of randomly oriented SHG-active nanocrystals formed during the crystallization process. An incoherent summation of the responses from $N > 1$ nanocrystals of different orientations contained in a subwavelength size aggregate can be modeled by the following SHG or TPF intensities:

$$I_I^{\text{incoherent}} = \sum_N I_I(\Omega_N), \quad (3)$$

with $I(\Omega_N)$ being the SHG or TPF intensities from a nanocrystal of given orientation Ω_N in the aggregate. Computing the SHG and TPF responses with an increasing amount of randomly generated Ω_N orientations, the completely symmetric features of Fig. 4(a) start appearing from an incoherent summation over $N > 10$ nanocrystals. Less-symmetric features are the signature of an intermediate situation between monocrystalline and isotropic assemblies of nanocrystals originating from a sum over 2 to 10 nanocrystals. In Fig. 4(b), a reasonable fit is obtained for $N = 2$ nanocrystals in the aggregate, having different relative orientations. Our observations therefore allow the distinction between monocrystalline and more complex polycrystalline structures formed by either a nearly isotropic aggregate of nanocrystals, or by a small number ($N < 10$ for the current analysis) of nanocrystals with subwavelength sizes.

In conclusion, the combination of TPF and SHG in two-photon nonlinear polarized microscopy has allowed the examination of single organic nanoparticles, with the possibility, for the first time to the best of our knowledge, to clearly distinguish monocrystalline structures from polycrystalline arrangements. We have also shown that a quantitative model of the TPF and SHG polarization responses enables the 3D orientation determination of monocrystalline nanocrystals imbedded in an amorphous host matrix. This method can be extended to a broad variety of complex structures. The study of both polarized SHG and TPF at the nanoscale level can be applied to investigate local field effects and local orientation of molecules under electrical or optical fields perturbation. It can furthermore be extended to orientational tracking of optical markers in complex environments.

The authors thank Professor J.-F. Nicoud (IPCMS Strasbourg) for his assistance in the selection and preparation of the chromophore, V. De Beaucoudrey for experimental contributions, and R. Pansu for fruitful discussions. This work is partially supported by an ACI

“Jeune Chercheur” grant from Ministère de la Recherche, France.

-
- [1] C. M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **40**, 4128 (2001).
 - [2] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, and C. Xu, *Science* **281**, 1653 (1998).
 - [3] L. Ventelon, L. Moreaux, J. Mertz, and M. Blanchard-Desce, *Synth. Met.* **127**, 17 (2002).
 - [4] J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* **26**, 2028 (1982).
 - [5] R. Vallée, P. Damman, M. Dosièrre, E. Toussaere, and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6701 (2000).
 - [6] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1010 (1981).
 - [7] Y. Shen, J. Swiatkiewicz, J. Winiarz, P. Markowicz, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2946 (2000).
 - [8] Y. Wang, W. Tam, S. M. Stevenson, R. A. Clement, and J. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* **148**, 136 (1998).
 - [9] F. Treussart, E. Botzung-Appert, N. T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch, and R. Pansu, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 757 (2003).
 - [10] N. Sanz, P. L. Baldeck, J. F. Nicoud, Y. LeFur, and A. Ibanez, *Solid State Sci.* **3**, 867 (2001).
 - [11] R. M. Vrcelj, E. E. A. Shepderd, C. Y. Yoon, J. Sherwood, and A. R. Kennedy, *Cryst. Growth Design* **2**, 609 (2002).
 - [12] S. N. Oliver, P. Pantelis, and P. L. Dunn, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 307 (1990).
 - [13] V. Le Floch, S. Brasselet, J.-F. Roch, and J. Zyss, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12403 (2003).
 - [14] Note that, for all quantitative analysis, we account for residual TPF emission in the SHG detection channel.
 - [15] The fits account for the large aperture of the microscope objective, as well as the slight ellipticity and dichroism resulting from reflection of the incident IR beam on the dichroic mirror, characterized separately by ellipsometry.
 - [16] The 3D orientation determination would, however, not be possible in the rare case of rodlike symmetry ($C_{\infty v}$) crystals, for which the projection of the unit cell in the sample plane is of the same symmetry as the system itself.
 - [17] M. Vacha and M. Kotaki, *J. Chem. Phys.* **118**, 5279 (2003).
 - [18] M. Prummer, B. Sick, B. Hecht, and U. Wild, *J. Chem. Phys.* **118**, 9824 (2003).
 - [19] R. W. Terhune, P. D. Maker, and S. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 681 (1965).
 - [20] M. L. Sandrock, C. D. Pibel, F. M. Geiger, and C. A. Foss, *J. Chem. Phys. B* **103**, 2668 (1999).

3.2 Émission spontanée de fluorophores orientés à une interface

3.2.1 Problématique

Cette étude a été initiée à la suite à une discussion que j'ai eue avec Jean-Michel GÉRARD (CEA, Grenoble). D'après la règle d'or de FERMI, le taux d'émission spontanée Γ d'un émetteur dans un milieu diélectrique d'indice de réfraction n est modifié par rapport à celui dans le vide Γ_0 selon la relation $\Gamma = n\Gamma_0$. Une étude théorique née dans la communauté de recherche sur les semiconducteurs, prédit que l'émission spontanée de dipôles fluorescents placés dans une couche mince diélectrique d'épaisseur très inférieure à la longueur d'onde, entourée d'un milieu d'indice de réfraction plus faible, est fortement modifiée [110]. Cela tient à la géométrie considérée, qui influe sur la densité des modes de propagation libre et guidée du champ électromagnétique. Des effets d'exaltation ou d'inhibition de l'émission spontanée provenant d'hétérostructures semiconductrices déposées en couche mince sur des substrats d'indices de réfraction variés, ont effectivement été observés dans une géométrie moins symétrique [111]. L'interprétation de ces expériences est cependant peu aisée.

J'ai proposé avec Jean-Michel GÉRARD d'étudier ces effets dans des systèmes à base de matériaux polymères. Après en avoir discuté avec notre collègue chimiste Robert PANSU (PPSM, ENS Cachan), nous avons opté pour un système différent dans lequel l'orientation du dipôle de la molécule est contrainte par des propriétés physico-chimiques. Une molécule amphiphile va en effet prendre une orientation préférentielle à l'interface eau-air, comme nous l'avons déjà évoqué pour les molécules de colorant utilisées pour doper des films de LANGMUIR-BLODGETT (cf. Chapitre 1, §1.7.2).

L'influence de l'orientation de molécules à l'interface air-eau sur leurs propriétés radiatives a déjà été mise en évidence dans l'expérience de la Réf. [112]. Dans ce travail, des gouttelettes d'eau dont la taille est d'environ $10\ \mu\text{m}$, sont dopées avec des molécules fluorescentes amphiphiles. Pour ce système, les molécules de colorant se placent spontanément à l'interface air-eau, leur moment dipolaire de transition étant tangent à la surface. Les auteurs montrent que le taux de désexcitation radiative est modifié, d'une part par l'orientation spécifique de la molécule, et d'autre part par son couplage aux modes de galerie (cf. l'introduction de ce mémoire) des microgouttelettes.

3.2.2 Molécules fluorescentes orientées par un film noir de savon

Nous avons décidé d'étudier ce type d'effet combinant l'influence de l'orientation du dipôle émetteur et de son environnement diélectrique, en choisissant la géométrie suggérée par Jean-Michel GÉRARD (fig.3.4), pour laquelle un modèle analytique avait déjà été développé [113]. Le film mince diélectrique est constitué dans notre expérience d'un *film noir de savon* suspendu horizontalement. L'épaisseur de ce film est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [114]. Cette valeur très inférieure à la longueur d'onde, permet *a priori* d'obtenir les effets recherchés. Un tel film est formé d'une très faible épaisseur d'eau, prise "en sandwich" entre deux couches de molécules surfactantes, le tout étant entouré d'air. Cette structure thermodynamiquement stable possède une rigidité dont nous pensons qu'elle pourra contraindre efficacement l'orientation des molécules fluorescentes insérées dans les films.

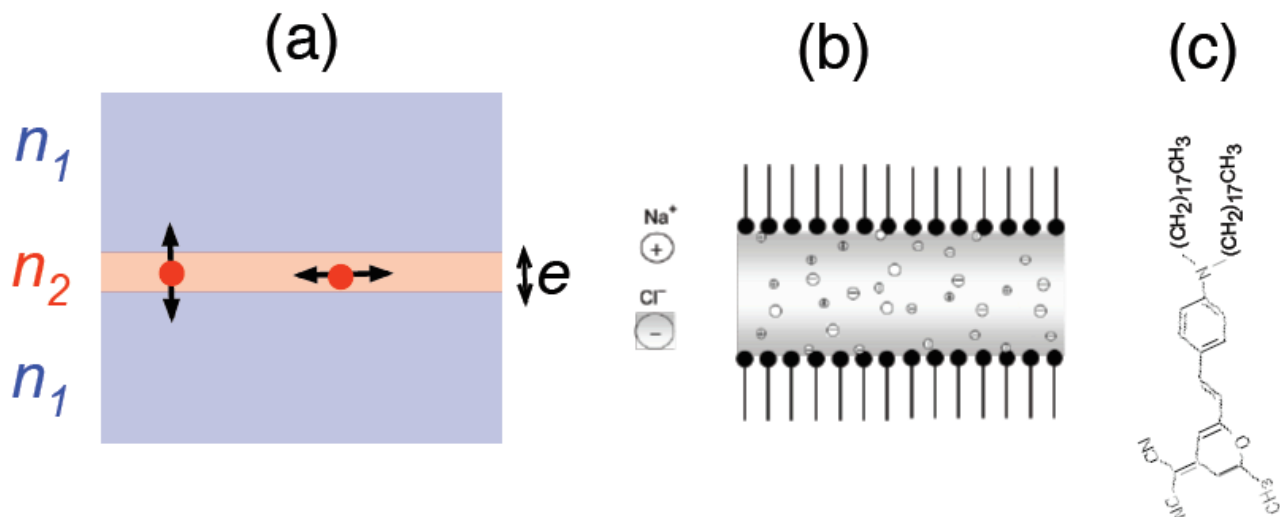


FIG. 3.4 – Fluorescence d’un dipôle dans une couche mince diélectrique et réalisation au moyen d’un film ultra-mince de savon. **(a)** Géométrie considérée : couche diélectrique d’épaisseur $e \ll \lambda$, d’indice de réfraction n_2 , entourée de part et d’autre d’un demi-espace constitué d’un milieu diélectrique d’indice de réfraction n_1 . Dans notre cas, ce milieu est l’air. Les deux orientations du moment dipolaire de la molécule, correspondant aux points rouges sur la figure, ont été représentées. **(b)** Structure d’un film mince de savon : deux couches monomoléculaires de surfactant entourent une mince couche d’eau salée, les ions du sel écrantant la répulsion électrostatique des molécules chargées de surfactants. Les chaînes aliphatiques hydrophobes, représentées en trait noir, pointent à l’opposé de la couche d’eau. **(c)** Molécule de colorant utilisée : il s’agit d’une molécule de DCM, colorant laser émettant dans le rouge, sur laquelle ont été greffées deux chaînes aliphatiques avec 18 atomes de carbone afin de la rendre amphiphile. Ce greffage a été réalisé spécialement pour notre application par l’équipe de Bernard VALEUR (CNAM, PPSM). Cette molécule est dénotée DCM(C_{18}) par la suite.

Réalisation expérimentale des films noirs

Les films noirs de savon suspendus sont obtenus en plaçant une gouttelette de solution savonneuse au milieu d’un petit orifice percé dans un verre fritté, lequel est imbibé de la même solution. Ce dernier sert ainsi de “réservoir”, facilitant la formation d’un film stable. Il est en outre nécessaire de placer cette “cellule” dans une enceinte fermée pour limiter l’évaporation et permettre ainsi au film noir de ne rompre qu’en moyenne une demi-heure à une heure après sa formation. La formation du film est initiée en aspirant un peu de solution contenue dans le fritté au moyen d’une seringue “soudée” au fritté par l’intermédiaire d’un capillaire. L’épaisseur du film ainsi formé est ensuite mesurée par une technique interférométrique.

Nous avons choisi deux types de molécules de surfactant : le *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) ou le *dioctyl sodium sulfosuccinate* (AOT). Le colorant initialement choisi pour notre étude est la molécule de DCM(C_{18}), représentée sur la figure 3.4(c). Cette molécule a été sélectionnée pour sa grande efficacité quantique qui est de l’ordre de 90% en solution. Ce paramètre est en effet crucial dans l’expérience puisque les effets que l’on cherche à mettre en évidence sont des modifications des propriétés radiatives du dipôle émetteur. En outre, la structure chimique de cette molécule de DCM(C_{18}) conduit à une orientation spontanée pour laquelle le moment de transition est perpendiculaire au film mince. Dans ce cas, l’application des résultats de la

3.2 Émission spontanée de fluorophores orientés à une interface

Réf. [113], indique que le taux d'émission spontanée doit être fortement diminué par rapport à sa valeur dans l'espace libre.

Mesure de durée de vie de l'état excité. Solution de référence.

Pour effectuer une mesure de la durée de vie radiative de la molécule, la cellule est placée sur le dispositif de microscopie confocale décrit au chapitre 2 (fig.1.6). Les molécules de colorant sont excitées de manière impulsionnelle, au moyen du laser femtoseconde réglé pour produire, après doublage en fréquence, un faisceau à la longueur d'onde de 514 nm. L'acquisition du déclin temporel de la fluorescence est menée à l'aide du convertisseur temps-amplitude et de l'analyseur multicanal. La voie START du convertisseur temps-amplitude est déclenchée par un photon de fluorescence tombant sur l'une ou l'autre des photodiodes à avalanche. Une photodiode rapide est utilisée pour détecter une fraction de l'impulsion laser excitatrice et le signal électrique correspondant déclenche alors la voie STOP.

Le taux d'émission spontanée dépend de l'environnement diélectrique et également du champ local vu par la molécule. Il est donc nécessaire de comparer les mesures de durée de vie de l'état excité pour le colorant dans le film de savon, à celles obtenues pour un milieu de référence, conduisant à un champ local identique mais sans le confinement diélectrique de l'émission. Pour cette référence, nous avons choisi une solution de *micelle inverse* de la même molécule de colorant. Dans la micelle inverse, la molécule est incorporée à une structure sphérique de surfactant de petite taille contenant de l'eau et entourée d'une huile qui constitue un milieu diélectrique homogène [115], tant que la concentration en micelle est suffisamment petite. Dans cet environnement chimique identique à celui du film mince de savon, nous pouvons penser que les facteurs "chimiques" pouvant influencer la durée de vie de l'état excité via des canaux de désexcitation non-radiatifs sont identiques. Soulignons en outre que le facteur correctif de "champ local" devant être appliqué au taux d'émission spontanée a déjà été étudié dans la géométrie de la micelle inverse [116]. Ces solutions de micelles inverses sont préparées par Thierry GACOIN (Laboratoire PMC, École Polytechnique).

Résultats et discussion

Le travail a fait l'objet d'un stage de DEA (Stéphane BERCIAUD, en 2003), puis d'un stage d'option d'élève-ingénieur de l'École Polytechnique (Loc LE-XUAN, en 2004). À partir des résultats analytiques de la référence [113], nous avons simulé pour nos paramètres expérimentaux les deux situations où le moment dipolaire d'émission est soit parallèle soit perpendiculaire au film de savon (figure 3.5).

La principale difficulté que nous avons rencontrée expérimentalement réside dans le choix de la molécule de colorant. Il s'est avéré que la molécule de DCM(C_{18}) ne s'incorpore pas dans les micelles inverses, de sorte que nous ne disposons donc pas de référence pour les mesures de durée de vie de l'état excité effectuées dans un film de savon. Nous avons testé d'autres molécules de la famille des hémicyanines, qui prennent la même orientation et s'intègrent parfaitement aux micelles inverses. Malheureusement, celles-ci possèdent une très faible efficacité quantique de fluorescence.

Nous avons cependant pu observer un allongement de la durée de vie de la molécule d'hémicyanine, entre la solution de micelles inverses et le film mince de savon. De manière qualitative, nous pensons que cet effet est dû à la rigidité plus forte du film noir de savon, conduisant à une réduction du nombre de canaux de désexcitation non-radiative. Des effets

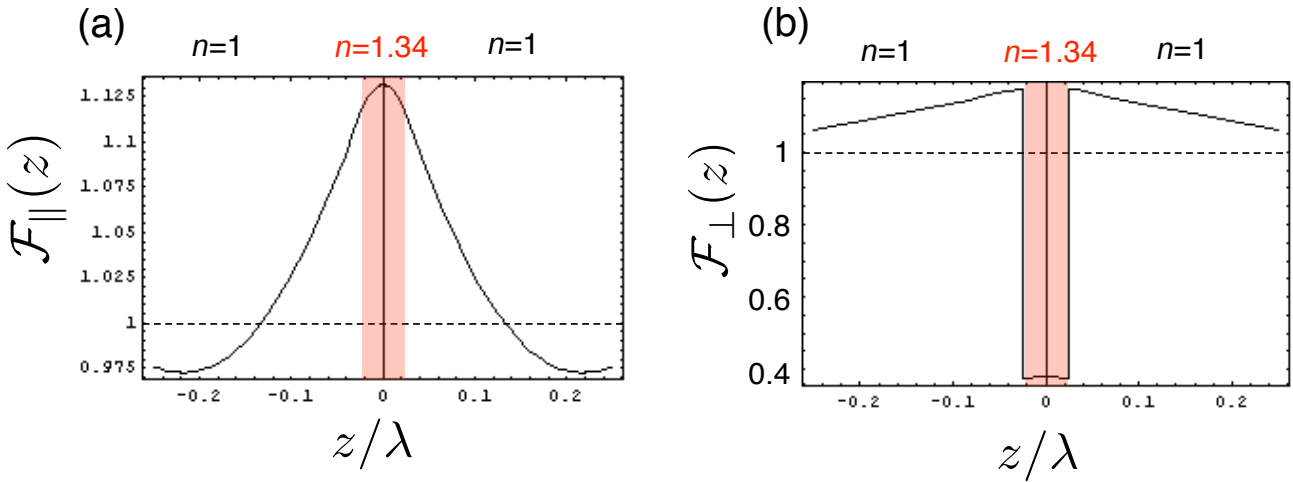


FIG. 3.5 – Simulation de $\mathcal{F}(z) \equiv \Gamma(z)/\Gamma_0$, rapport du taux d’émission spontanée de l’émetteur placé dans la couche mince diélectrique (représenté par le rectangle coloré), par rapport à celui dans le vide, en fonction de la position z de l’émetteur sur un axe perpendiculaire à la couche. L’indice de réfraction de la couche mince vaut environ 1.34 (eau savonneuse). L’épaisseur de la couche choisie pour cette simulation est $e = 30$ nm, correspondant à celle obtenue lorsque le surfactant utilisé est l’AOT. Cette épaisseur est mesurée par interférométrie (effet FABRY PEROT entre les deux interface air-film du film de savon). La longueur d’onde de $\lambda \approx 650$ nm pour laquelle ces simulations ont été effectuées correspond au pic de fluorescence de la molécule de DCM(C_{18}). **(a)** Cas où le moment dipolaire est parallèle au plan de la couche. On observe une exaltation de l’émission spontanée à l’intérieur et au voisinage de la couche. **(b)** Cas où le moment dipolaire est perpendiculaire au plan de la couche. On note une inhibition de l’émission spontanée lorsque le dipôle est localisé dans la couche mince diélectrique, ce qui se traduit par un allongement de sa durée de vie radiative.

similaires ont en effet été observés lorsque des molécules de ce type sont placées entre deux lames de mica [117].

Perspectives

Le travail va être poursuivi à l’aide de molécules de type rhodamine dont l’efficacité quantique est proche de l’unité. Dans des expériences préliminaires, nous avons observé dans ce cas une augmentation de la durée de vie entre la géométrie “film de savon” et la molécule en solution savonneuse, au-delà du simple effet de changement d’indice de réfraction. Il nous faut maintenant confirmer ces résultats, en incorporant la même molécule dans une micelle inverse. Nous ferons également une imagerie en polarisation de la lumière de fluorescence provenant du film noir de savon, afin de s’assurer de façon indépendante de l’orientation des molécules de colorant que nous supposons être contraintes par ses propriétés amphiphiles.

3.2.3 Retombées pour mes activités d’enseignement

Le savoir-faire acquis dans la fabrication des films noirs de savon et leur caractérisation m’a permis de proposer une séance de travaux pratiques pour les étudiants de Licence, dans le cadre de leur formation expérimentale. L’énoncé de ce TP est reproduit dans l’annexe B.

Chapitre 4

Conclusion et perspectives de recherches

4.1 Conclusion générale

Durant les six dernières années, nous avons mis au point puis utilisé un dispositif qui nous a permis d’observer des molécules individuelles fluorescentes et d’étudier les propriétés spécifiquement quantiques de la lumière émise. Ce même dispositif nous a également permis d’étudier des propriétés de génération de second harmonique, en particulier des nanostructures moléculaires organisées.

En collaboration avec l’équipe de Philippe GRANGIER du LCFIO, nous nous sommes tournés vers les centres colorés NV dans des nanocristaux de diamant, analogues photostables des molécules jusqu’alors étudiées. Grâce à l’émission de photons uniques par ces centres NV, nous avons réalisé une distribution quantique de clé de cryptage dans une configuration réaliste de transmission en plein air.

Ces centres colorés s’avèrent également très intéressants pour leurs propriétés de spin électronique. C’est sur ce thème que je compte consacrer l’essentiel de mes recherches dans les années à venir. Aussi, je décris ci-après l’objectif du projet que j’ai entrepris et qui fait l’objet de la thèse de Vincent JACQUES, venant de débiter en septembre 2004.

4.2 Détection optique et manipulation d’un spin unique

Comme nous l’avons vu au Chapitre 2, le centre NV possède une structure de spin électronique dans le niveau fondamental triplet ^3A (cf. figure 2.1(b)). Dans le cas des molécules, une telle structure est également présente, mais cette fois dans l’état excité triplet T_1 (cf. figure 1.2(a)). Il s’ensuit que, pour les molécules, la cohérence de l’état de spin est *intrinsèquement* limitée par la durée de vie de leur état triplet, soit tout au plus quelques centaines de microsecondes. En revanche, dans le niveau fondamental du centre NV, la durée de cohérence du spin échappe à cette limitation et devient potentiellement infinie, bien qu’en pratique, elle soit limitée par les défauts de la structure cristalline voisins du centre coloré d’intérêt.

Compte tenu de cette longue durée de cohérence, le spin électronique du centre NV dans le diamant s’avère être, dans le domaine de la physique du solide, l’un des rares bits quantiques ayant des caractéristiques appropriées à une utilisation pour le traitement quantique de l’information, comme cela ressort du tableau comparatif 4.1.

Pouvoir observer et manipuler un spin individuel est par conséquent un enjeu important dans ce domaine¹. Différentes voies sont en ce moment à l’étude : mesures à l’aide de microSQUID sur

¹Signalons que d’autres voies sont explorées [119, 120], dans lesquels les spins nucléaires sont manipulées

Défaut	température (K)	T_2	T_1
Phosphore dans ^{28}Si	12	60 ms	100 s
centres NV dans le diamant	300	2-100 μs	2 ms
donneur N dans le diamant	300	1 ms	?
N dans $\text{C}_{60}(S = 3/2)$ en solution	300	120 μs	?
Si irradié par γ	300	2-5 μs	0.5 ms

TAB. 4.1 – Durées de relaxation T_1 et T_2 du spin électronique pour différents défauts dans des matrices cristallines (d’après la Réf.[118]). Les durées de cohérence T_2 de ces défauts sont suffisamment longues pour envisager de manière réaliste leur utilisation dans le traitement quantique de l’information. Pour un fonctionnement à température ambiante, le centre NV dans le diamant est l’un des candidats les plus prometteurs. Les point d’interrogation signifient qu’aucune mesure n’a encore été faite pour le paramètre concerné.

des aimants moléculaires utilisant des terre rares (Groupe Mésoscopie au CRTBT de Grenoble), utilisation de techniques de résonance magnétique en microscopie à champ proche [121], lecture électrique d’un spin électronique dans une boîte quantique semi-conductrice [122] et détection optique de résonance magnétique. Dans la continuité de nos travaux, c’est cette dernière voie que nous avons choisie.

4.2.1 Détection optique de résonances magnétiques

Des expériences conduites sur des molécules individuelles aux températures cryogéniques, ont montré qu’il était possible d’observer la résonance magnétique de spins électroniques, à travers les modifications induites sur le signal de fluorescence. La fluorescence étant détectable avec une bonne efficacité, la sensibilité de détection d’un spin unique a pu ainsi être atteinte [124, 125].

Cette technique désignée par l’acronyme ODMR, pour “Optically Detected Magnetic Resonance”, a ensuite été appliquée au cas du centre NV dans le diamant massif [7], cette fois à température ambiante. Il s’avère que dans le cas du centre NV, l’éclairage par un faisceau laser excitant le centre NV dans un niveau d’énergie plus élevée que le niveau ^3E (par exemple avec un laser à la longueur d’onde de 514 nm), conduit à un pompage optique du centre NV dans un sous-niveau donné de spin de son niveau fondamental. Le mécanisme mis en jeu n’est pas encore très bien compris (figure 4.1), mais il fournit la sensibilité de détection d’un spin unique [126].

La manipulation cohérente de ce spin individuel peut ensuite être mise en évidence grâce au signal de fluorescence, puisqu’une fois basculé du niveau Z vers le niveau X ou Y avec une impulsion hyperfréquence π résonante, la fluorescence est nettement plus faible (fig.4.1). Une telle expérience vient d’être menée dans l’équipe de J. WRACHTRUP (Université de Stuttgart) [127]. Cette expérience a permis de mesurer une durée de cohérence $T_2 \approx 2 \mu\text{s}$ à température ambiante, limitée par la pureté de l’échantillon, et un temps de relaxation du spin $T_1 \approx 2 \text{ ms}$.

Dans l’expérience que nous construisons actuellement au LPQM, nous prêtons une attention particulière à l’obtention de grandes efficacités de détection de la fluorescence. Nous pensons

de façon collective, comme dans les techniques de RMN classiques. La lecture peut être faite sélectivement grâce à des gradients de champs magnétique. Notons cependant que, dans ces techniques, le système n’est pas directement préparé dans un état pur.

4.2 Détection optique et manipulation d'un spin unique

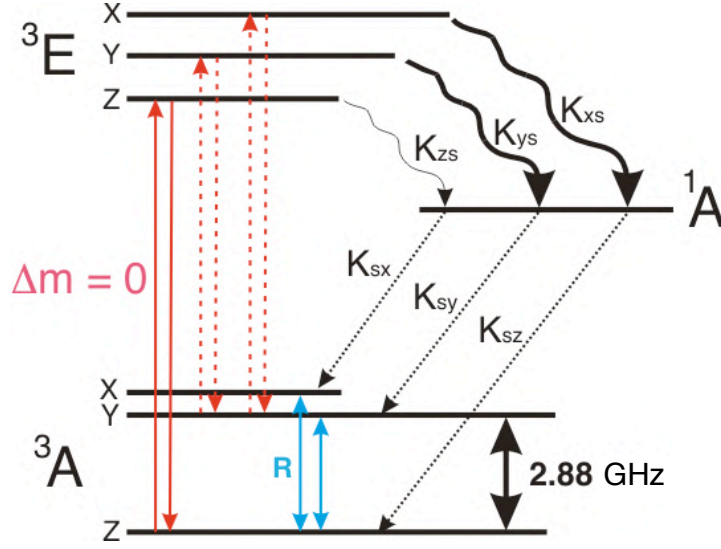


FIG. 4.1 – Modèle de la structure des niveaux d'énergie du centre NV⁻ proposé par l'équipe de S. KILIN à Minsk [123], permettant de comprendre le pompage sélectif dans le sous-niveau Z($m = 0$) de spin du niveau fondamental ^3A . Compte tenu de la symétrie cristalline C_{3v} , seules les transitions obéissant à la règle de sélection $\Delta m = 0$ sont autorisées. Si le taux de croisement intersystème K_{ZS} est faible en comparaison de K_{XS} et K_{YS} , supposés beaucoup plus grands, alors la fluorescence n'est efficace que sur la transition $Z - Z'$ entre les niveaux ^3A et ^3E .

ainsi être capables d'observer l'état de spin en temps réel, grâce à la détection résolue en temps des photons de fluorescence.

4.2.2 Couplage entre spins, portes quantiques

La manipulation de plusieurs spins individuels couplés entre eux doit permettre de réaliser des portes quantiques comme le montre l'expérience qui vient d'être menée à Stuttgart [128]. Dans cette expérience, le couplage est cependant limité à deux spins. Pour faire de ces systèmes des QuBits réellement utilisables pour le calcul quantique, il faut maintenant être capable de structurer l'échantillon à l'échelle nanométrique afin de coupler entre eux un très grand nombre de spins². L'implantation d'ions azote N⁺ ou de molécules de diazote N₂ en réseau dans des couches minces de diamant ultra-pur épitaxié, est la solution envisagée par le groupe allemand à ce problème.

De manière plus prospective, nous envisageons de notre côté une alternative qui consiste à organiser, par des procédés physico-chimiques, les nanodiamants dont nous avons parlé au §2.6 du Chapitre 2, afin de disposer d'un réseau bidimensionnel de nanoparticules suffisamment proches les unes des autres pour permettre l'interaction entre spins de centres NV voisins, ou permettant d'envisager leur intrication par détection optique [130].

Toutes ces nouvelles perspectives vont faire l'objet d'un projet européen que nous allons déposer prochainement et pour lequel notre groupe, au LPQM, sera coordinateur.



²Il s'agit de disposer d'un système "scalable", remplissant un des critères exigés pour la mise en œuvre pratique des algorithmes de calcul quantique [129].

Annexe A

Reproductions d'articles

Références des quatre articles reproduits intégralement ci-après, dans le même ordre.

□ **“Photon statistics characterisation of a single photon source” [41]**

Article paru dans le numéro spécial “Focus Issue on Single Photons” du *New Journal of Physics*
R. Alléaume, F. Treussart, J.-M. Courty, et J.-F. Roch, *New J. Phys.* **6**, 85 (2004).

□ **“Experimental open-air quantum key distribution with a single photon source” [70]**

Article paru dans le numéro spécial “Focus Issue on Single Photons” du *New Journal of Physics*
R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, J.-F. Roch, Y. Dumeige, A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat and P. Grangier, *New J. Phys.* **6**, 90 (2004).

□ **“Photons uniques et cryptographie quantique” [77]**

Article proposé par G. Messin et F. Treussart, à paraître dans *Images de la Physique 2005* (CNRS édition).

□ **“Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination” [69]**

Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alléaume, T. Gacoin, J.-F. Roch et P. Grangier, *Journal of Luminescence* **109**, 61(2004).

Photon statistics characterization of a single-photon source

R Alléaume¹, F Treussart^{1,3}, J-M Courty² and J-F Roch¹

¹ Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Laboratoire du CNRS, UMR 8537, associé à l'École Normale Supérieure de Cachan, ENS Cachan, 61 avenue du président Wilson, 94235 Cachan cedex, France

² Laboratoire Kastler Brossel, UMR 8552, Unité mixte de recherche de l'École Normale Supérieure, du CNRS, et de l'Université Pierre et Marie Curie, UPMC case 74, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

E-mail: francois.treussart@physique.ens-cachan.fr

New Journal of Physics **6** (2004) 85

Received 9 December 2003

Published 29 July 2004

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/6/1/085

Abstract. In a recent experiment, we reported the time-domain intensity noise measurement of a single-photon source relying on single-molecule fluorescence control. In this paper, we present data processing starting from photocount timestamps. The theoretical analytical expression of the time-dependent Mandel parameter $Q(T)$ of an intermittent single-photon source is derived from ON $\leftrightarrow$ OFF dynamics. Finally, source intensity noise analysis, using the Mandel parameter, is quantitatively compared with the usual approach relying on the time autocorrelation function, both methods yielding the same molecular dynamical parameters.

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

Contents

1. Introduction	2
2. Single-photon emission from a single molecule	3
2.1. Principle of the experiment	3
2.2. Experimental set-up	4
2.3. Data acquisition	5
3. Single-pulse photon statistics	7
3.1. Influence of deadtime	7
3.2. Calibration with a coherent source	8
3.2.1. Coherent beam photocount statistics	8
3.2.2. Experimental calibration	9
3.3. Molecular SPS efficiency	9
3.4. Single-pulse Mandel parameter	10
4. SPS intensity fluctuations	11
4.1. Measuring intensity fluctuations: time-varying Mandel parameter $Q(T)$	12
4.2. Intensity noise and intermittency in the molecular fluorescence: the ON–OFF model	12
4.2.1. Physical interpretation of the ON–OFF model	12
4.2.2. Dynamics of the ON–OFF system	13
4.2.3. Source intensity and Mandel parameter versus time	14
4.2.4. Experimental data analysis	14
4.2.5. SPS intensity autocorrelation function	15
5. Conclusion	16
Acknowledgments	17
Appendix A. General analysis technique of a set of photocounts	17
Appendix B. Statistical characterization of an intermittent SPS	20
Appendix C. Histogram of time delays from the set of photocounts	21
References	23

1. Introduction

Optical experiments at the level of single quantum emitters allow one to produce specific quantum states of light with photon statistics that deviate strongly from classical distributions [1, 2]. Despite the experimental challenges of producing single-photon states [3, 4], recent developments of quantum information theory have intensified interest in single-photon sources (SPSs). Realization of an efficient SPS is, for instance, a key problem in quantum cryptography and could more generally be applied to quantum information processing [5].

Recent experiments reported quantum key distribution (QKD) with polarization encoding on single photons [6, 7]. They revealed the potential gain of such sources over systems relying on strongly attenuated laser pulses. However, in these experiments, the actual performance of QKD is intrinsically linked to photon statistics of the SPS [8].

Following the proposal of De Martini *et al* [9, 10], we recently realized a SPS based upon pulsed excitation of a single molecule [11]. Among various experimental realizations of SPSs

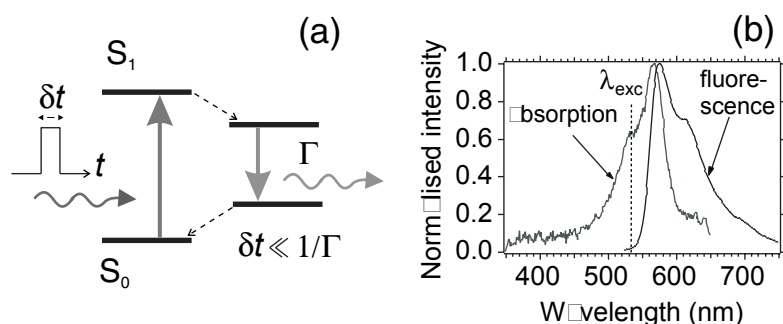


Figure 1. (a) Single-photon generation by pulsed excitation of a single four-level molecular system from the ground singlet state S_0 to a vibrationally excited sublevel of the singlet state S_1 . Solid arrows correspond to optical transitions, whereas dashed arrows depict non-radiative fast (ps) de-excitation. To emit a single photon per excitation pulse, the pulse duration δt must be much shorter than the radiative lifetime $1/\Gamma$. (b) Absorption and fluorescence spectra of DiIC₁₈(3) dye embedded in a thin polymer film, measured respectively with absorption spectrometer and spectrofluorimeter with 514 nm excitation wavelength. Note that in the SPS experiment, the 532 nm excitation wavelength is well separated from the dye's fluorescence emission which is centred at a wavelength around 570 nm.

[12]–[25], a molecular-based SPS presents several advantages. Firstly, it can be driven at room temperature with a relatively simple set-up, which achieves global efficiency exceeding 5% for single-photon production and detection. Secondly, since the molecular fluorescence lifetime is a few nanoseconds, a high repetition rate can potentially be used. Finally, background-emitted photon intensity level is extremely low for carefully prepared samples.

At the single-pulse timescale, the figure of merit of an SPS can be characterized by efficiency of delivering triggered photons to target and by the ratio of single-photon to multiphoton pulses [10]. In [11], we extended this analysis to measurement of SPS noise properties over a wide integration timescale range. In the detection scheme, complete statistical information is extracted from the ‘photocount by photocount’ record. We have shown that measured photon statistics strongly deviates from the Poisson law, clearly exhibiting non-classical features.

In this paper, we detail the steps of this work from realization of a molecular-based SPS to extensive statistical analysis of detected photons.

2. Single-photon emission from a single molecule

2.1. Principle of the experiment

As fluorescence light of a four-level single emitter is anti-bunched for a timescale of the order of the excited state radiative lifetime [14], [26]–[28], such systems can simply produce single photons on demand [9, 10, 13]. As summarized in figure 1, the molecule is pumped into a vibrational excited state by a short excitation pulse. It then quickly decays to the first electronic excited state by a non-radiative process [29]. The emission of a single fluorescence photon

then coincides with radiative de-excitation towards the ground-state vibrational multiplicity, followed once again by fast non-radiative decay (figure 1). To emit more than one photon at a time, a molecule has to undergo a full excitation, emission and re-excitation cycle within the same excitation pulse. The probability of this occurrence is extremely small when the pulse duration is much shorter than the excited-state lifetime [9, 10]. Following the theoretical analysis of Brouri *et al* [10], we chose a pulse duration of $\simeq 150$ fs, which makes this probability less than 5×10^{-5} . This value is negligible in comparison with the one associated with parasitic light, such as residual fluorescence from the molecular host matrix. To get one fluorescent photon per excitation pulse, the repetition period must also be much longer than the excited-state lifetime so as to ensure relaxation into the ground state before application of the next excitation pulse.

2.2. Experimental set-up

We use standard confocal microscopy techniques to perform selective excitation and detection of single-molecule light emission at room temperature [28]. This set-up allows one to readily achieve two required features for observation of non-classical photon statistics, namely good collection efficiency of emitted photons and high rejection of optical background noise.

The laser source, used for fluorescence excitation, is a fs-tunable titanium : sapphire (Ti : Sa) laser, frequency-doubled by single-pass propagation into a LiIO_3 non-linear crystal. The initial repetition rate of 82 MHz is divided by a pulse picker with frequency set to 2.05 MHz (pulsed excitation repetition period $\tau_{\text{rep}} = 488$ ns) to avoid surpassing the maximum electronics counting rate (see figure 2).

The excitation light, centred at 532 nm, is reflected by a dichroic mirror into an inverted microscope. It is focused on the sample with an oil-immersion high numerical aperture objective, leading to a spot diameter of $\simeq 350$ nm FWHM. The fluorescence light—red-shifted with respect to the excitation—is collected by the same objective, then transmitted through the dichroic mirror and finally focused inside a pinhole for the confocal configuration. After recollimation, residual excitation light is removed by a holographic notch filter.

The samples used in our experiment consist of cyanine molecules $\text{DiIC}_{18}(3)$. This dye choice was motivated by its fluorescence efficiency and photostability, with an emission spectrum well suited for detection using a silicon avalanche photodiode (see figure 1(b)). The dye molecules are embedded in a thin layer of PMMA deposited on a microscope coverplate by spin coating. The emitters are randomly distributed within the PMMA layer (thickness $\simeq 30$ nm) at an approximate concentration of 1 molecule per $10 \mu\text{m}^2$.

To ensure localization of a single emitter in the detection volume, we use a standard Hanbury Brown and Twiss set-up [30]. It consists of two single-photon-counting avalanche photodiodes (SPADs) placed on each side of a 50/50 non-polarizing beamsplitter. A start-stop technique with a time-to-amplitude converter allows us to build a coincidences histogram as a function of time delay between two consecutive photodetections on each side of the beamsplitter. Following the textbook experiment of Grangier and Aspect on quantum properties of single-photon states [31], the absence of coincidence at zero delay gives clear evidence of single-photon emission [12].

We hence apply a simple three-step procedure as explained in [11]. We first raster-scan the sample at low energy per pulse ($\simeq 0.5$ pJ) so as to map the fluorescence intensity and locate efficient emitters. We then put the excitation beam on a given emitter and measure

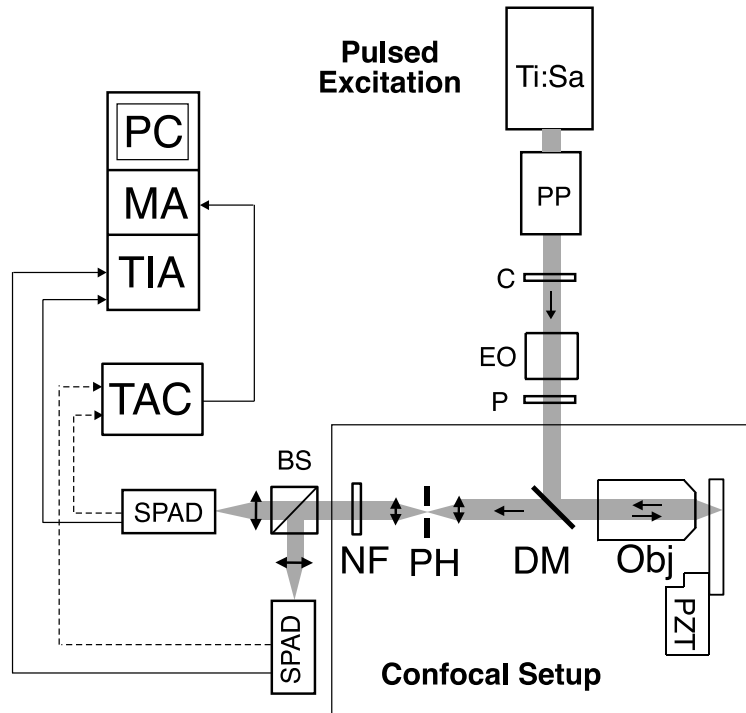


Figure 2. Experimental set-up for characterization of the triggered SPS. Single molecules are excited by a frequency-doubled fs Ti : Sa laser at 532 nm. The laser is followed by PP, pulse picker; C, LiIO₃ non-linear $\chi^{(2)}$ crystal; EO, ADP(NH₄PO₄) electro-optic cell; P, linear polarizer; PZT, piezoelectric translation stage; Obj, oil-immersion microscope objective (60 $\times$, NA = 1.4); DM, dichroic mirror; PH, pinhole for confocal detection (30 μ m diameter); NF, notch filter centred at 532 nm; BS, non-polarizing beamsplitter; SPAD, single-photon silicon avalanche photodiode; TAC, time-to-amplitude converter; MA, multichannel analyser; TIA, time interval analyser (GuideTech, Model GT653); PC, computer.

the autocorrelation function at low excitation energy. We hence determine whether a single fluorophore or an aggregate of several molecules is excited. Once such preliminary identification has been achieved, the single molecule is excited at much higher power so as to ensure saturated emission [11].

2.3. Data acquisition

Once a single emitter is located, we switch the detection procedure from the start–stop method to a complete recording of photon arrival times. The properly normalized interval function $c(\tau)$ measured by the start–stop technique corresponds to the intensity autocorrelation function $g^{(2)}(\tau)$ in the limit of short timescales and low detection efficiency [32]. However, to characterize more completely the statistical properties of the photon stream, one needs to test for correlations on timescales much longer than the excitation repetition period τ_{rep} . In that case, the relationship

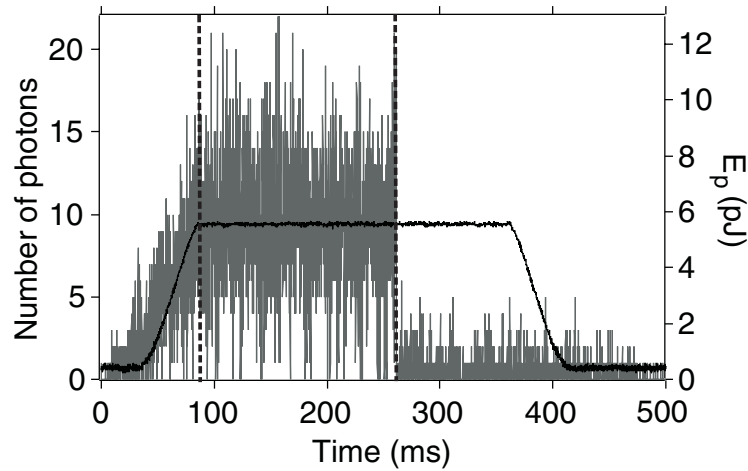


Figure 3. Black solid line (right scale): laser pulse energy E_p versus time during single-molecule excitation. Maximum laser pulse energy $E_p^{\max}$ of 5.6 pJ saturates the molecular transition. Gray solid line (left scale): number of fluorescent photons detected during $50 \mu\text{s}$ integration duration. Photobleaching of the dye occurs 162 ms after excitation at the maximum energy per pulse begins, as delimited by two broken vertical lines.

between $g^{(2)}(\tau)$ and $c(\tau)$ becomes more complicated [32, 27]. Instead of solely inferring $g^{(2)}(\tau)$ from $c(\tau)$ measurements, we have chosen to keep trace of the full range of dynamics by recording every photodetection time with a time interval analyser (TIA) computer board. From this set of photocounts moments (that we call timestamps), detected photons statistics can then be directly analysed over a wide range of timescales. Such a procedure avoids any mathematical bias in photon statistics analysis.

The total number of fluorescence photons that can be produced by a single molecule is limited at room temperature by its photostability [34]. Under weak CW excitation, a molecule of DiIC₁₈(3) typically undergoes 10^6 excitation cycles before irreversible photobleaching occurs [35]. In our experiment, the excitation pulse energy is progressively ramped up to a maximum value of 5.6 pJ that ensures saturation of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition [11]. This energy ramp, realized using an electro-optic modulator, consists of a 50 ms linear rise followed by a plateau lasting 300 ms and linear decrease (figure 3). We found experimentally that applying such a procedure substantially improves molecular photostability, compared with an abrupt excitation. We then select the timestamps of photocounts that occurred during the plateau of the excitation. These events correspond to saturated emission of our molecular SPS. Our analysis ‘photocount by photocount’ then relies on determination of the number of detected photons in gated windows synchronized on Ti : Sa excitation pulses.

Data are first pre-processed over a discrete time grid. The excitation time base is reconstructed from the timestamps ensemble $\{t_i\}$ by applying a time filtering procedure described in appendix A. The gate duration is 30 ns, more than 10 times the typical radiative lifetime of the molecule in the PMMA layer. All records outside the time gates are rejected, slightly improving the signal-to-background ratio. Each timestamp t_i is then attributed to a pulse p_i in the time grid, and to each excitation pulse p , a number $n_p^{(d)} = 0, 1, 2$ of detected photons is

Table 1. Single-pulse statistics of a molecular SPS, as obtained after numerical synchronization (see appendix A). These data will be referred to as (S). The total number of excitation pulses in the sequence is 325313, leading to a total of 0, 1 or 2 photon number events of 15138. The mean number of photons detected per pulse is $\langle n \rangle = 0.04653$. No events with $n^{(d)} > 2$ are observed due to deadtime in each detection channel.

$n^{(d)}$ (number of detected photons)	0	1	2
$n^{(d)}$ -photon event number	310190	15108	15
$n^{(d)}$ -photon event probability	0.95351	0.04644	4.6×10^{-5}

finally associated. The probability distribution of the number of detected photons per pulse is deduced from $\{n_p^{(d)}\}$, as summarized in table 1.

We next analyse the photon statistics of a data set extracted from SPS emission displayed in figure 3. We have selected photocounts recorded between the plateau beginning and molecular photobleaching clearly identified by a sudden drop in fluorescence emission. During this time, the molecule was excited at constant maximum pumping energy, yielding 15332 photodetection events for 325313 excitation pulses. The time filtering mentioned above is then applied keeping 15138 synchronous photocounts.

3. Single-pulse photon statistics

The single-pulse statistics, presented in table 1, are the direct outcome of photocounts acquisition. They correspond to the molecular emission displayed in figure 3. While our SPS photon statistics appear to differ from a classical Poissonian distribution, the influence of our experimental set-up on these measurements must be considered for accurate interpretation of these figures and for comparison with Poisson shotnoise reference.

3.1. Influence of deadtime

In the following, we make a distinction between the distribution of the photons produced by the source, denoted by script notation ($\mathcal{P}$), and photocount statistics, for which we conserve the usual notation (P).

Due to existence of a $\simeq 280$ ns deadtime for each detection channel, a non-linear relationship exists between detected photon statistics and source photon statistics. Indeed, for a given excitation pulse, the number of detected photons in a 30-ns gated time window cannot exceed 2 if we use two avalanche photodiodes (APDs) operating in the photon counting regime compulsory for our experiment.

Denoting by $\mathcal{P}^{\text{in}}(n)$ the photon number probability distribution of incoming light on the detection set-up, the non-linear transformation relating this probability to the *detected* photon probability $P(n = 0, 1, 2)$ is simply computed for ‘ideal APDs’. By ‘ideal APD’, we mean that each photodiode clicks with 100% efficiency immediately upon receiving a photon, but that no more than one click can occur in a given repetition period. In the approach developed here,

we consider the ideal APD case for the following reasons:

- limited quantum efficiency of the APD (65% in our experiment) is included in an overall linear loss coefficient along with other linear losses of the detection chain.
- deadtime is shorter than repetition period τ_{rep} and much longer than pulse duration.

For detection with a single ideal APD, the relationship between the photocount and incoming light statistics is

$$P(0) = \mathcal{P}^{\text{in}}(0) \quad \text{and} \quad P(1) = \sum_{n \geq 1}^{\infty} \mathcal{P}^{\text{in}}(n). \quad (1)$$

With our experimental detection scheme, random splitting of photons on two sides of 50/50 beamsplitter gives

$$P(0) = \mathcal{P}^{\text{in}}(0), \quad (2)$$

$$P(1) = \sum_{n \geq 1}^{\infty} \mathcal{P}^{\text{in}}(n) \frac{1}{2^{n-1}}, \quad (3)$$

$$P(2) = \sum_{n \geq 2}^{\infty} \mathcal{P}^{\text{in}}(n) \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}}\right). \quad (4)$$

The relationship between $P(n)$ and photon statistics $\mathcal{P}(n)$ in SPS emission comes from accounting for linear attenuation between SPS and detection. We call η the overall detection efficiency, which includes all linear propagation losses and photodetector quantum efficiency. $\mathcal{P}^{\text{in}}$ is then related to $\mathcal{P}$ by the following binomial law:

$$\mathcal{P}^{\text{in}}(n) = \sum_{m=n}^{\infty} \binom{m}{n} \eta^n (1 - \eta)^{m-n} \mathcal{P}(m). \quad (5)$$

Combination of equations (2)–(5) leads to a direct analytical relation between $\mathcal{P}(n)$ and $P(n = 0, 1, 2)$.

Note that the existence of such a saturation limit, due to detection deadtime, has no influence on photocount statistics of a perfect SPS, for which $\mathcal{P}(n \geq 2) = 0$, as long as the excitation repetition period is longer than the electronics deadtime. In contrast, for a ‘real’ source with background light, the number of detected multi-photon pulses is systematically underestimated. It leads to an artificial reduction of intensity noise in comparison with shotnoise reference.

3.2. Calibration with a coherent source

3.2.1. Coherent beam photocount statistics. SPS performance can be directly evaluated by comparing single-pulse photon statistics with those of a coherent source. This calibration takes into account the linear and non-linear effects of our detection set-up and permits accurate measurements of the multi-photon event probability reduction between single-photon and Poissonian sources.

Table 2. Photocount probabilities $P(n)$ for SPS (S), reference experimental coherent source (R) and theoretical coherent source (C), for which photocount statistics are affected by detection. The mean number $\langle n \rangle$ of detected photons per pulse is also given.

	$n = 1$	$n = 2$	$\langle n \rangle$
$P_S(n)$	0.04644	4.6×10^{-5}	0.04653
$P_R(n)$	0.04520	50×10^{-5}	0.04620
$P_C(n)$	0.04514	53×10^{-5}	0.04620

The photon number probability distribution for a coherent pulsed beam (C) is given by a Poisson law. According to equation (5), linear loss between the source and APDs change the mean photon number per pulse α to $\eta\alpha$, whereas the photon statistics remain Poissonian. The expected photocount statistics can then be calculated by applying non-linear transformations (equations (2)–(4)) to a Poissonian distribution of parameter $\eta\alpha$

$$P_C(0) = e^{-\eta\alpha}, \quad (6)$$

$$P_C(1) = 2e^{-\eta\alpha/2}(1 - e^{-\eta\alpha/2}), \quad (7)$$

$$P_C(2) = (1 - e^{-\eta\alpha/2})^2, \quad (8)$$

such distribution being termed as $P_C(n)$ in table 2.

3.2.2. Experimental calibration. A strongly attenuated pulsed laser beam is used as experimental reference to mimic a pulsed coherent source. It is obtained by slightly detuning the Ti : Sa wavelength from the notch filter rejection band resulting in detection of residual pump light reflected from the sample. The photocount statistics of this experimental reference (R) are then compared both with the experimental SPS (S) and the calculated photocount distribution expected from a Poissonian source (C). To establish a valid comparison, calculated and experimental calibrations are determined for an almost identical mean number of photons detected per pulse.

Table 2 shows that theoretical predictions for the coherent source are in good agreement with experimental calibrations, proving that our detection model accounts for all significant biases. We can therefore confidently interpret the molecular SPS photon statistics we measure. For our SPS, the number of two-photon pulses is 10 times smaller than the corresponding probability for a Poissonian source. As mentioned earlier, residual multi-photon pulses mostly result from background fluorescence light triggered by Ti : Sa excitation. Indeed, the wavelength of this parasitic light lies within the molecule's fluorescence band and therefore cannot be filtered out. Careful optimization of substrate purity as well as of the purity of the chemicals used in sample fabrication can probably lower background fluorescence.

3.3. Molecular SPS efficiency

Our molecular SPS emission can be modelled as the superposition of a perfect SPS and a coherent state of light. In this model, all sources of linear loss (production + collection

+ detection) are gathered as an overall efficiency η . For this perfect SPS (perf. SPS), the photon probability distribution of light impinging on the APD is then given by

$$\mathcal{P}_{\text{perf.SPS}}^{\text{in}}(0) = 1 - \eta, \quad \mathcal{P}_{\text{perf.SPS}}^{\text{in}}(1) = \eta, \quad \mathcal{P}_{\text{perf.SPS}}^{\text{in}}(n \geq 2) = 0. \quad (9)$$

Background (backgnd.) emission is modelled by a coherent state of light with a mean number $\eta\gamma$ of detected photons per pulse. The corresponding photon probability distribution is then

$$\mathcal{P}_{\text{backgnd.}}^{\text{in}}(n) = \frac{e^{-\eta\gamma}(\eta\gamma)^n}{n!} \quad \text{for } n \geq 0. \quad (10)$$

Applying equations (2)–(4) to the (perf. SPS + backgnd.) probability distribution leads to the following analytical expressions for the real SPS (S) *photocounts* statistics:

$$\begin{aligned} P_S(0) &= e^{-\eta\gamma}(1 - \eta), \\ P_S(1) &= 2(e^{-\eta\gamma/2} - e^{-\eta\gamma}) + \eta(2e^{-\eta\gamma} - e^{-\eta\gamma/2}), \\ P_S(2) &= (1 - e^{-\eta\gamma/2})^2 + \eta(e^{-\eta\gamma/2} - e^{-\eta\gamma}). \end{aligned} \quad (11)$$

Values for collection efficiency η and signal-to-background ratio $1/\gamma$ can be inferred from measured photocount statistics P_S (see table 2). Using equations (11) for experimental values of $P_S(1)$ and $P_S(2)$, we find $\eta \simeq 0.04456$ and $\eta\gamma \simeq 2.02 \times 10^{-3}$. This leads to a signal-to-background ratio of 22, in good agreement with that measured by sample raster scan.

3.4. Single-pulse Mandel parameter

From a statistical point of view, there exist two main differences between experimental and ideal SPS: source overall efficiency < 1 , and finite ratio of single- to multi-photon pulses. Light produced by an ideal SPS consists of the periodic emission and detection of single photons with 100% efficiency. For such a source, there is therefore virtually no noise on the number of photon recorded during any integration time. In the following, we call this absence of intensity noise ‘perfect intensity squeezing’. On the other hand, a real SPS yields non-ideal intensity squeezing [3].

It is then meaningful to assess SPS performance by measuring its intensity noise on the excitation repetition period τ_{rep} timescale [11]. Such analysis requires evaluation of the single-pulse Mandel parameter Q [36]. This parameter characterizes deviation of photon statistics from Poissonian statistics for which $Q = 0$. Sub-Poissonian (resp. super-Poissonian) statistics correspond to $Q < 0$ (resp. $Q > 0$). For the distribution $\{n_p^{(d)}\}$ of detected photon number, the Mandel parameter is defined by

$$Q \equiv \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle} - 1 \equiv \frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle}{\langle n \rangle} - 1, \quad (12)$$

where $\langle n \rangle$ stands for the average value of $\{n_p^{(d)}\}$ calculated over the ensemble $\{p\}$ of excitation pulses. Note that an ideal SPS would yield $Q = -1$. Moreover, for any statistical distribution,

the effect of linear attenuation can be straightforwardly evaluated: after linear attenuation η , a Mandel parameter Q_0 would be changed to ηQ_0 . This means that every statistical distribution converges towards Poissonian statistics under attenuation. This sensitivity to loss for measurements of non-zero Mandel parameters is similar to sensitivity observed in ‘standard squeezing experiments’ dealing with CW and pulsed laser beams [37]. In such experiments, photodetection is realized with photodiodes, the output current fluctuations reproducing the intensity fluctuations of the detected beam. Evidence for squeezing is then a measured reduced noise spectra with respect to a calibrated shotnoise reference.

For our molecular SPS, the Mandel parameter Q of the *photocount* statistics can be computed directly from single-pulse photocount probabilities

$$Q = [P(1) + 2P(2)] \left\{ \frac{2P(2)}{[P(1) + 2P(2)]^2} - 1 \right\}. \quad (13)$$

From the data of table 2 we infer a Mandel parameter $Q_s = -0.04455$ for the SPS. This negative value for Q confirms that our SPS indeed exhibits sub-Poissonian statistics at the timescale τ_{rep} . Since very few multi-photon events are observed, the value of Q_s is almost only limited by the collection efficiency, which imposes a lower limit on Q : $Q_{\text{limit}} = -\eta = -0.04456$.

Our measurement of Q_s can then be compared with a Poissonian reference measurement. Here again, statistical bias introduced by APD deadtime must be taken into account. From equations (6)–(8) and (13), we can derive the Mandel parameter of detected photons for a coherent source (C) of parameter α . Noticing that $\langle n \rangle_C = 2(1 - e^{-\alpha/2})$, we have

$$Q_C = \langle n \rangle_C \left[\frac{2P_C(2)}{\langle n \rangle_C^2} - 1 \right] = -\frac{\langle n \rangle_C}{2}. \quad (14)$$

As a consequence of photodetector deadtimes, a coherent source gives sub-Poissonian distribution of photodetection events. In our case, a coherent source with the same mean number $\langle n \rangle_C = \langle n \rangle = 0.04653$ of detected photons per pulse as the SPS, would then yield $Q_C = -0.02327 > Q_s$. Despite this detection bias, our direct measurement of the Mandel parameter still yields a value for Q_s that clearly departs from that of Poissonian statistics. This *measured* Mandel parameter is larger (in absolute value) than those measured in previous measurements by more than one order of magnitude [2, 27, 36].

4. SPS intensity fluctuations

Emission intermittency has been observed with most SPSs realized so far [13]–[15]. This effect decreases source efficiency and contributes to additional source of noise. Better understanding of physical processes responsible for intermittency would probably lead to significant improvement of current SPS devices.

To characterize intermittency for our molecular SPS, we have investigated its influence on the photon statistics recorded with the time-resolved photon counting system. For a periodically triggered SPS, this analysis is equivalent to studying the source intensity noise over a wide range of timescales, which is usually done in the frequency domain for ‘standard squeezing experiments’ [37], using a radio-frequency spectrum analyser.

4.1. Measuring intensity fluctuations: time-varying Mandel parameter $Q(T)$

The analysis performed on single-pulse photon statistics (see section 3.4) can be extended to multiple-pulses scale, allowing characterization of intensity fluctuations at any timescale greater than the pulse repetition period. To do this, we analyse fluctuations of the total number $N(T)$ of photons detected during an integration time $T \equiv \mathcal{M}\tau_{\text{rep}}$, which is a multiple of the repetition period. This analysis therefore corresponds to studying statistics of the photocounts number recorded during $\mathcal{M}$ successive pulses.

We then introduce the time-varying Mandel parameter $Q(T)$ [38], defined similarly to single-pulse Mandel parameter. To perform statistical analysis, we extend the procedure used in section 3. More precisely, the complete data $\{n_p^{(d)}\}_{p=1,\dots,\mathcal{N}}$ corresponding to photocounts recorded during $\mathcal{N}$ consecutive excitation pulses are split in successive samples, each lasting T . We then obtain $\mathcal{N}_{\text{sample}} = E[\mathcal{N}/\mathcal{M}]$ samples. We call $N_k(T)$, the number of photocounts recorded during the k th sample. We then have

$$N_k(T) \equiv \int_{kT}^{(k+1)T} I(t) dt = \sum_{p=k\mathcal{M}}^{(k+1)\mathcal{M}-1} n_p^{(d)}. \quad (15)$$

The statistical average over these samples of duration T is denoted $\langle \rangle_T$, and we hence have

$$\langle N \rangle_T = \frac{1}{\mathcal{N}_{\text{sample}}} \sum_{k=0}^{\mathcal{N}_{\text{sample}}-1} N_k(T). \quad (16)$$

Using these notations, the time-dependent Mandel parameter is given by

$$Q(T) \equiv \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle_T}{\langle N \rangle_T} - 1, \quad (17)$$

which allows direct comparison of SPS noise properties with those of Poissonian light beam.

4.2. Intensity noise and intermittency in the molecular fluorescence: the ON–OFF model

To analyse our experimental results and link them to physical parameters of molecular fluorescence, we use a simple analytical model of molecular intermittency, in which we assume that the SPS can be ON or OFF. We call p the ON to OFF transition rate and q the OFF to ON one. These rates correspond to lifetimes $\tau_{\text{on}} = 1/p$ and $\tau_{\text{off}} = 1/q$, respectively.

4.2.1. Physical interpretation of the ON–OFF model. For molecular SPS [11] and other SPSs relying on fluorescence of a single emitter (e.g. single NV centres in diamond nanocrystals [14]), ON–OFF intermittency stems from the presence of a metastable non-fluorescent excited state in the energy level structure. Dynamics of ON–OFF behaviour can then be computed from the three-level structure shown in figure 4.

- ON $\rightarrow$ OFF transition corresponds to relaxation from the optical excited state S_1 to the triplet state T_1 . For each excitation cycle, the probability $\mathcal{P}_{\text{ISC}}$ of this intersystem crossing process is very small in the case of the DiIC₁₈(3) molecule used in our experiment ($\mathcal{P}_{\text{ISC}} \simeq 10^{-4}$).

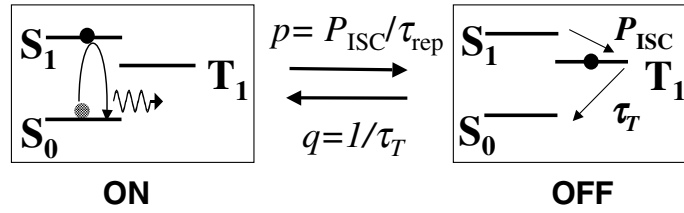


Figure 4. Three-state energy level structure and the corresponding ON and OFF states in the SPS intermittency model. In the ON state, the molecule undergoes fluorescent cycles between the ground S_0 and excited S_1 singlet states. In the OFF state, the molecule is trapped in the dark metastable triplet T_1 state. Coupling from S_1 to T_1 occurs at each excitation pulse with the intersystem crossing probability P_{ISC} , yielding a transition ON $\rightarrow$ OFF rate $p = P_{\text{ISC}}/\tau_{\text{rep}}$. The reverse transition OFF $\rightarrow$ ON occurs at rate $q = 1/\tau_T$, where τ_T is the triplet-state lifetime.

Moreover, since singlet–triplet transitions occur exclusively from the excited state S_1 , the excitation repetition period must be considered in defining the source ON state lifetime τ_{on} , which is then $\tau_{\text{on}} = \tau_{\text{rep}}/P_{\text{ISC}}$, assuming saturated excitation regime.

- OFF $\rightarrow$ ON transition consists simply of non-radiative decay from triplet T_1 to ground S_0 state. Note that the triplet level is metastable since selections rules forbid direct optical transition to the ground state. The triplet-state lifetime $\tau_T = \tau_{\text{off}} = 1/q$ is therefore usually much longer than a typical fluorescent lifetime (in the case of DiIC₁₈(3), $\tau_T \simeq 200 \mu\text{s}$ [35]).

4.2.2. Dynamics of the ON–OFF system. Under periodic pulsed excitation, the ON–OFF dynamics can be described using a discrete-time model. As transitions between ON and OFF states are random, we introduce a stochastic variable r_k to account for the source state at instants $t_k = k\tau_{\text{rep}}$. This parameter has value $r_k = 1$ (resp. $r_k = 0$) if the source is in the ON (resp. OFF) state at time t_k .

We then call u_k the probability for the source to be in the ON state at time t_k . As the SPS emits photons exclusively from the ON state and never from the OFF state, u_k also corresponds to the photoemission probability at time t_k . We assume that lifetimes τ_{on} and τ_{off} of the ON–OFF states are much larger than the repetition rate τ_{rep} . Then, the ON $\rightarrow$ OFF transition probability is $p\tau_{\text{rep}}$ and the OFF $\rightarrow$ ON transition is $q\tau_{\text{rep}}$. It follows that the state of the emitter at pulse $k + 1$ depends only on its state at pulse k . The recursion relation for the probability u_{k+1} of the source to be ON at time t_{k+1} is

$$u_{k+1} = (1 - p\tau_{\text{rep}})u_k + q\tau_{\text{rep}}(1 - u_k), \quad (18)$$

which leads to the general solution

$$u_k = \left(u_0 - \frac{q}{p+q}\right)(1 - p\tau_{\text{rep}} - q\tau_{\text{rep}})^k + \frac{q}{p+q}. \quad (19)$$

Stationary probabilities for the molecule to be either ON or OFF are then

$$P_{\text{on}} = \frac{q}{(p+q)}, \quad (20)$$

$$P_{\text{off}} = 1 - P_{\text{on}} = \frac{p}{(p+q)}. \quad (21)$$

4.2.3. Source intensity and Mandel parameter versus time. According to our model, light emitted by the source is a succession of single photon pulses emitted at time $t_k = k\tau_{\text{rep}}$ with probability u_k , corresponding to an intensity

$$I(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(t - k\tau_{\text{rep}}) r_k \quad \text{with } r_k = 0 \text{ or } 1. \quad (22)$$

The recursive relation (19) for the ON–OFF model permits computation of statistical properties of source intensity $I(t)$. In particular, we can derive the time-dependent Mandel parameter from the variance of the number $N(T)$ of photons emitted by the intermittent source during $T = \mathcal{M}\tau_{\text{rep}}$. Details of this calculation are given in appendix B.

Analytical expression of the Mandel parameter given by equation (B.13) can be simplified in the regime for which $\beta = (p+q)\tau_{\text{rep}} \ll 1$, leading to the following Mandel parameter expression for a ‘perfect’ SPS with intermittency:

$$Q_{\text{perf.SPS}}(\mathcal{M}\tau_{\text{rep}}) = \frac{2p\tau_{\text{rep}}}{\beta^2} \left\{ 1 - \frac{1}{\mathcal{M}\beta} [1 - (1 - \beta)^{\mathcal{M}}] \right\} - 1. \quad (23)$$

Experimental measurements of the Mandel parameter are also affected by overall efficiency $\eta < 1$ (see section 3.3). Taking into account this limitation which is equivalent to linear loss, the Mandel parameter of the real source $Q_s(T)$ is given by

$$Q_s(T) = \eta Q_{\text{perf.SPS}}(T). \quad (24)$$

4.2.4. Experimental data analysis. As shown in figure 5, our experimental data are well-fitted by equations (23) and (24) over more than four orders of magnitude in time. Setting the measured efficiency to $\eta = 0.04456$, the fit yields $p\tau_{\text{rep}} = \mathcal{P}_{\text{ISC}} = 2.1 \times 10^{-4}$ and $\tau_T = 250 \mu\text{s}$, for the remaining two free parameters. These values are in good agreement with values given in [35].

Figure 5 clearly shows that source photon statistics differ on short and long timescales. On timescales shorter than $\simeq 8\tau_{\text{rep}}$, the Mandel parameter of the source $Q(T)$ is smaller than Q_C , the theoretical value of the Mandel parameter for Poissonian light including the detection deadtime (broken horizontal line in figure 5). On this short timescale, the SPS’s photocount statistics are those of non-classical light. On timescales larger than $\simeq 10 \mu\text{s}$, fluorescence intermittency due to the triplet state influences the photocount statistics by introducing excess of noise resulting in a positive value of the Mandel parameter.

The model developed here for a perfect intermittent SPS fits our experimental data with good accuracy. Indeed, apart from detection loss, other imperfections can be ignored or handled

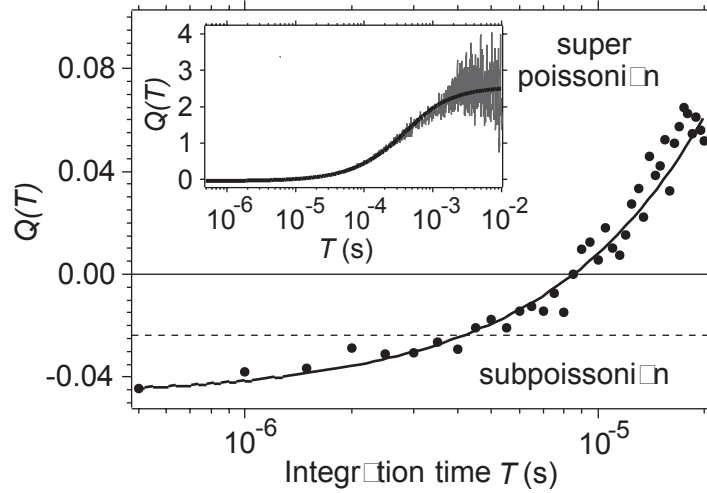


Figure 5. Direct measurement of Mandel parameter $Q(T)$ over short integration time T . The broken horizontal line shows $Q(T)$ for the equivalent coherent source (C), taking into account detection dead time. The inset shows $Q(T)$ for longer integration time. The solid curve is a fit given by the model accounting for intermittency in SPS emission.

by the following:

- Since the repetition period τ_{rep} is much longer than the photodetection deadtime and since multi-photon events are extremely rare with our SPS, APD deadtime does not alter significantly the photocount statistics. The detection can be considered effectively linear and equation (24) remains valid in the presence of detection deadtimes.
- High signal-to-background ratio means that background light does not contribute significantly to photocount statistics. It can therefore be neglected, as done implicitly in the model developed in this section. It can, moreover, be shown that addition of uncorrelated Poissonian background light of intensity B to the perfect SPS signal S is equivalent to loss. If we model the real source by the superposition of fluorescence background and light from a perfect SPS, then, introducing $\rho \equiv S/(S+B)$, the Mandel parameter of the real source is simply given by $Q_{S+B} = \rho Q_S$.

4.2.5. SPS intensity autocorrelation function. As a consistency check for our study, the time-dependent Mandel parameter analysis can be compared with a different approach using the intensity autocorrelation function $g^{(2)}$ [39], the measurement of which being at the heart of fluorescence correlation spectroscopy [40]. In particular, one can readily establish (see appendix C) that the area of the zero delay peak normalized to a coherent source, called $g^{(2)}(0)$, is related to the single-pulse Mandel parameter Q , by

$$Q = \langle n \rangle \left(\frac{g^{(2)}(0)}{2} - 1 \right). \quad (25)$$

Due to technical limitations, it was however not possible to record simultaneously the timestamps and the histogram of time delays between consecutive photodetections. Nevertheless, $g^{(2)}(0)$ and Q can be extracted from the set of photocount timestamps to check the validity of equation (25), as shown in appendix C. From the measured single-pulse Mandel parameter, equation (25) predicts $g^{(2)}(0) = 0.085$, whereas direct calculation of the autocorrelation function yields $g^{(2)}(0) = 0.082$, in very good agreement with the ‘predicted’ value. These values of $g^{(2)}(0)$ and Q , measured at the level of a single pulse, are the signature of specific quantum features of the SPS.

Molecular photodynamics on longer timescales (a few hundred μs to ms) can be inferred from measurements of the time dependence of the intensity autocorrelation function. Taking into account the specificity of the pulsed excitation regime, we introduce a discrete-time autocorrelation function for time delay $\Delta \times \tau_{\text{rep}}$ given by

$$G^{(2)}(\Delta) \equiv \frac{\langle n_i n_{i+\Delta} \rangle}{\langle n_i \rangle^2}, \quad (26)$$

where n_i is the number of detected photons in the i th excitation pulse, and Δ is an integer.

This discrete correlation function is directly related to the intensity autocorrelation function $g^{(2)}(\tau) \equiv \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$ usually measured with start–stop techniques [12]. It can be shown that the normalized area of the k th peak (with the 0th reference peak corresponding to $\tau = 0$) of $g^{(2)}(\tau)$ over a period τ_{rep} is equal to $G^{(2)}(\Delta = k)$.

The ON–OFF model developed in section 4 can be applied to calculate $G^{(2)}(\Delta)$:

$$G^{(2)}(\Delta) = \frac{p}{q} e^{-(p+q)\Delta \times \tau_{\text{rep}}}, \quad (27)$$

which coincides with the formula given in [15].

From our data $\{n_p^{(d)}\}$, we numerically compute $G^{(2)}(\Delta)$, varying Δ from 1 to 1000. Note that the latter value is chosen because blinking occurs in a timescale range of $\simeq 1000\tau_{\text{rep}}$. Results of this $G^{(2)}(\Delta)$ calculation are displayed in figure 6. The experimental curve is fitted with equation (27), providing another way of measuring dynamical parameters of intermittent molecular SPS. This fit yields $\mathcal{P}_{\text{ISC}} = 1.6 \times 10^{-4}$ and $\tau_{\text{T}} = 180 \mu\text{s}$, which are in good agreement with the values obtained in section 4.2.4 using Mandel parameter analysis.

Note that, on the short timescale, the statistical noise is higher on $G^{(2)}$ than on Q . This is due to the fact that $G^{(2)}$ is computed over fewer but bigger statistical samples.

5. Conclusion

We have realized an efficient triggered SPS relying on the temporal control of a single-molecule fluorescence. After a comparison with Poissonian coherent light pulses with the same mean number of photons per pulse, we have characterized intensity noise properties of this SPS in the time domain and photocounting regime.

From the record of every photocount timestamp, we calculate the second-order correlation function $G^{(2)}$ or equivalently the time-dependent Mandel parameter $Q(T)$. Observed negative $Q(T)$ values signify non-classical photocount statistics.

This time-domain analysis is complementary to fluorescent correlation spectroscopy techniques for investigating photochemical properties at the single-emitter level. More

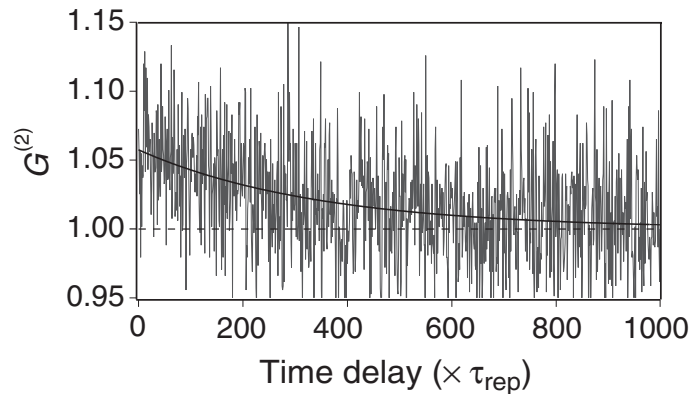


Figure 6. Discrete-time photocount autocorrelation function $G^{(2)}$, computed from the set of data $\{n_p^{(d)}\}$ studied, in the range of time delay $T = 1 \times \tau_{\text{rep}}$ to $T = 1000 \times \tau_{\text{rep}}$. The broken horizontal line corresponds to the shotnoise reference value.

specifically, we have modelled fluorescence intermittency by a two-state ON $\leftrightarrow$ OFF dynamical process. By fitting a theoretical analytical expression of the Mandel parameter for an intermittent SPS, we obtained quantitative values for relevant molecular photodynamical parameters. Such a direct time-domain statistical analysis could give insight into molecular properties such as conformational changes [41, 42], resonant energy transfer [43] or collective emission effects in multichromophoric systems [44].

With expected application to quantum cryptography, higher overall efficiency within a given emission spectral band should be reached so that SPSs can exhibit advantages over attenuated laser pulses [6, 7]. In recent experiments, we coupled the fluorescence of a single emitter (a coloured centre in a diamond nanocrystal) to the single mode of a planar microcavity and observed a significant increase in spectral density of the emitted photons. These preliminary results are a promising realization of an efficient SPS well suited for open-air quantum key distribution.

Acknowledgments

The authors are grateful to V Le Floch, L T Xiao and C Grossman for their contributions at various point in the experiment. We also thank P Grangier and J Zyss for fruitful discussions, and Robin Smith for her valuable remarks on the paper. The experimental set-up was built, thanks to the great technical assistance of A Clouqueur, J-P Mdrange and C Ollier. This work was supported by an ‘ACI Jeune chercheur’ grant from Ministère de la Recherche, and by a France Télécom R&D grant (‘CTI Télécom Quantique’).

Appendix A. General analysis technique of a set of photocounts

A set of data consists of a list of timestamps $\{t_i\}$ recorded by the TIA computer board. Here we describe the method developed to process raw data. This procedure allows us first to

postsynchronize the timestamps on an excitation timebase and then to build the set $\{n_p^{(d)}\}$ of the number of detected photons for each excitation pulse p .

The pulsed excitation laser acts as a periodic trigger of emitted photons with repetition period $\tau_{\text{rep}} \simeq 488$ ns. An excitation laser pulse is emitted at time $t_{\text{start}} + p\tau_{\text{rep}}$, where the pulse is indexed by the integer p . The parameter t_{start} represents the pulse emission time taken as the first ($p = 0$) of the data. For each set of data, t_{start} and τ_{rep} must be determined because the repetition period of the Ti:Sa fs laser can fluctuate slightly between acquisitions. However, the laser repetition rate is stable over the typical acquisition duration ($< s$), and τ_{rep} is therefore constant for a given data record.

Single-photon emission by the molecule occurs at each excitation pulse after a random time delay related to the molecule's excited state lifetime. Non-synchronous photocounts due to APD dark counts are rare, so almost all recorded photocounts are triggered by photons emitted by the molecule, with few by photons from residual fluorescence background. For these reasons, t_{start} and τ_{rep} can then be determined directly from recorded data.

The i th photocount timestamp t_i can be expressed as

$$t_i = t_{\text{start}} + (p_i \tau_{\text{rep}}) + \delta\tau_i, \quad (\text{A.1})$$

where integer $p_i \in \{1, \dots, \mathcal{N}\}$ indexes the laser pulse preceding detection of the i th photon, and data to be analysed lasts $\mathcal{N}$ repetition periods; $\delta\tau_i$ is the time delay between excitation pulse and photocount timestamp ($0 \leq \delta\tau_i < \tau_{\text{rep}}$). Given a set of timestamps $\{t_i\}$, relevant information can be equivalently represented by lists $\{p_i\}$ and $\{\delta\tau_i\}$, provided the value of τ_{rep} is known accurately enough. Since the fluorescence lifetime of the molecule is much shorter than the laser repetition period, $\delta\tau_i \ll \tau_{\text{rep}}$, as long as photocount i is not a dark count, which is rarely the case.

As the laser period τ_{rep} is not known precisely, we first attempt to synchronize the data on the excitation timebase considered as a clock of period τ_{clock} close to the expected laser period. We introduce a delay function parametrized with t_{start} and τ_{clock} , which gives for each timestamp t_i the time delay between this timestamp and the corresponding top of the clock

$$\text{Delay}_{t_{\text{start}}, \tau_{\text{clock}}}(t_i) = t_i - t_{\text{start}} - E\left(\frac{t_i - t_{\text{start}}}{\tau_{\text{clock}}}\right) \tau_{\text{clock}}, \quad (\text{A.2})$$

where $E()$ stands for the integer part function and, if the clock period differs from the laser period, the drift of the time delay baseline with the pulse index p_i is linear as can be seen in figure A.1(a),

$$\text{Delay}_{t_{\text{start}}, \tau_{\text{clock}}}(t_i) \simeq p_i(\tau_{\text{rep}} - \tau_{\text{clock}}). \quad (\text{A.3})$$

From the slope of the delay function baseline, we infer a new value for τ_{clock} . Note that the first guess for τ_{clock} is usually so far from the laser period that the delay function takes a saw-toothed shape, each jump corresponding to the delay reaching a multiple value of τ_{clock} . As a consequence, only a linear fraction of the sample corresponding to a single saw tooth can be used at first. In further steps, estimation of τ_{rep} improves and fewer jumps occur. Longer samples, corresponding to higher fit precision can then be processed. This procedure is repeated

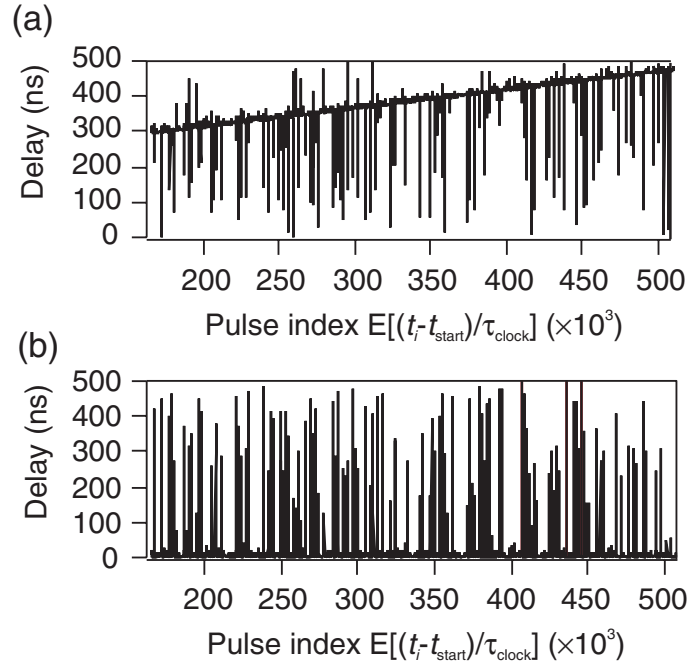


Figure A.1. Synchronization procedure of timestamps $\{t_i\}$, showing delay function $\text{Delay}(t_i)$ versus pulse index $E[(t_i - t_{\text{start}})/\tau_{\text{clock}}]$ for a given set of parameters t_{start} and τ_{clock} . (a) A small linear drift of delay baseline, when τ_{clock} is close to τ_{rep} but t_{start} is incorrect. (b) When $\tau_{\text{clock}} = \tau_{\text{rep}}$ within relative precision of 10^{-9} and t_{start} is properly estimated.

until the whole data set is used, leading to the situation of figure A.1(b). It corresponds to the same fraction of data as in figure A.1(a), for which τ_{rep} is determined up to relative precision greater than 10^{-9} .

Once τ_{rep} and t_{start} values are known, calculation of the lists $\{p_i\}$ and $\{\delta\tau_i\}$ is straightforward using

$$p_i = E\left(\frac{t_i - t_{\text{start}}}{\tau_{\text{rep}}}\right) \quad \text{and} \quad \delta\tau_i = \text{Delay}_{t_{\text{start}}, \tau_{\text{rep}}}(t_i). \quad (\text{A.4})$$

A time-filtering procedure is then used to eliminate all photocounts with time delay much longer than the molecular excited-state lifetime. To implement this filter, we use a time window of duration ΔT_{window} . From the set $\{p_i\}$, we calculate the number n_i of photons detected by the two photodiodes in the time interval $[p_i\tau_{\text{rep}}, p_i\tau_{\text{rep}} + \Delta T_{\text{window}}]$. The time window duration ΔT_{window} must be shorter than the laser period and much longer than the molecular excited-state lifetime $1/\Gamma$ so that the probability of discarding a ‘real’ photodetection event is negligible. The chosen time window duration $\Delta T_{\text{window}} = 30$ ns meets these two conditions, considering $1/\Gamma \simeq 2.5$ ns for DiIC₁₈(3) dye. Note that the choice of a time window significantly shorter than the laser period has the advantage of filtering out our data from the majority of non-synchronous background photocounts, such as APD dark counts.

The processed data, now expressed as the table $\{n_i, p_i\}$, and shortened to $\{n_p^{(d)}\}$ in the body of this paper, allows us to characterize the statistics of our source on timescales from $\tau_{\text{rep}} \simeq 500$ ns to ms.

Appendix B. Statistical characterization of an intermittent SPS

Here, we derive a general analytical expression of the ‘perfect’ intermittent SPS Mandel parameter $Q(T)$ defined by equation (17) using the ON–OFF model introduced in section 4.2. We also retrieve the approximate expression (23) for $Q(T)$. We assume that source emission has reached its steady state at time $t = 0$.

The total number $N(T)$ of photocounts recorded during an integration time $T = \mathcal{M}\tau_{\text{rep}}$ corresponding to $\mathcal{M}$ consecutive excitation pulses is related to the stochastic photocount variable r_k associated with the k th excitation pulse (see section 4.2.3) by

$$N(T) = \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} r_k. \quad (\text{B.1})$$

Calculating $Q(T)$ is equivalent to evaluating the variance $\langle N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T^2$, where mean values $\langle \rangle_T$ are defined by equation (16). Both $\langle N \rangle_T$ and $\langle N^2 \rangle_T$ should then be evaluated. The mean value of $N(T)$ is given by

$$\langle N \rangle_T = \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} \langle r_k \rangle = \mathcal{M} \frac{q}{p+q}, \quad (\text{B.2})$$

where the steady-state expression of $\langle r_k \rangle = q/(p+q)$ comes from the definition of r_k and the recursive law (19). Similarly, $\langle N^2 \rangle_T$ follows

$$\langle N^2 \rangle_T = \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} \sum_{k'=0}^{\mathcal{M}-1} \langle r_k r_{k'} \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Index change $\ell = |k - k'|$ in the previous equation then yields

$$\langle N^2 \rangle_T = \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} \langle r_k^2 \rangle + 2 \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} \sum_{\ell=1}^{\mathcal{M}-k} C(\ell) = \sum_{k=0}^{\mathcal{M}-1} \langle r_k \rangle + 2 \sum_{\ell=1}^{\mathcal{M}-1} (\mathcal{M} - \ell) C(\ell), \quad (\text{B.4})$$

where we have introduced the discrete-time *correlation function* $C(\ell)$ defined as

$$C(\ell) = \langle r_k r_{k+\ell} \rangle - \langle r_k \rangle \langle r_{k+\ell} \rangle. \quad (\text{B.5})$$

Calculation of $Q(T)$ now relies on evaluation of $C(\ell)$. We recall that, in the model of section 4.2, source dynamics is described by stochastic process u_k , the probability for the molecular system to be in the ON state. The general expression of $u_{k+\ell}$ follows from the recursive law (19):

$$u_{k+\ell} = \left(u_k - \frac{q}{p+q} \right) (1 - p\tau_{\text{rep}} - q\tau_{\text{rep}})^\ell + \frac{q}{p+q}. \quad (\text{B.6})$$

The stochastic variable $r_k = 1$ if the state is ON with probability u_k , and 0 if the state is OFF with probability $1 - u_k$. The product $r_k r_{k+\ell}$ is then equal to 1 only if both r_k and $r_{k+\ell}$ are simultaneously equal to 1 and otherwise equal to 0. It can be summarized as

$$\langle r_k r_{k+\ell} \rangle = P(r_k = 1) P(r_{k+\ell} = 1 | r_k = 1), \quad (\text{B.7})$$

$$\langle r_k \rangle \langle r_{k+\ell} \rangle = P(r_k = 1) P(r_{k+\ell} = 1). \quad (\text{B.8})$$

Note that $P(r_k = 1)$ is the probability that $r_k = 1$, and $P(r_{k+\ell} = 1 | r_k = 1)$ is the conditional probability for $r_{k+\ell} = 1$ when $r_k = 1$. To fulfil this latter condition $r_k = 1$, one needs to have $u_k = 1$. Moreover, by definition, the steady-state probability is $P(r_k = 1) = q/(p + q)$, so that we have

$$P(r_{k+\ell} = 1 | r_k = 1) = \frac{p}{p + q} (1 - p\tau_{\text{rep}} - q\tau_{\text{rep}})^\ell + \frac{q}{p + q}, \quad (\text{B.9})$$

and, as a consequence,

$$C(\ell) = \frac{pq}{(p + q)^2} (1 - p\tau_{\text{rep}} - q\tau_{\text{rep}})^\ell. \quad (\text{B.10})$$

This value $C(\ell)$ is then introduced into equation (B.4), and the expression for the variance follows from (B.4) and (B.2):

$$\langle N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T^2 = \frac{pq}{(p + q)^2} \left[\mathcal{M} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} - 2\alpha \frac{1 - \alpha^{\mathcal{M}}}{(1 - \alpha)^2} \right], \quad (\text{B.11})$$

where $\alpha \equiv (1 - p\tau_{\text{rep}} - q\tau_{\text{rep}})$.

The general analytical expression of the ‘perfect’ intermittent SPS Mandel parameter is finally deduced by

$$Q_{\text{perf.SPS}}(\mathcal{M}\tau_{\text{rep}}) = \frac{\langle N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T^2}{\langle N \rangle_T} - 1 \quad (\text{B.12})$$

$$= \frac{p}{p + q} \left(\frac{2 - \beta}{\beta} - \frac{2(1 - \beta)}{\mathcal{M}} \cdot \frac{1 - (1 - \beta)^{\mathcal{M}}}{\beta^2} \right) - 1, \quad (\text{B.13})$$

where $\beta \equiv (p + q)\tau_{\text{rep}}$. In the limit of $\beta \ll 1$, which is the case for molecular system dynamics considered in the body of this paper, we retrieve expression (23).

Appendix C. Histogram of time delays from the set of photocounts

The record of the emission timestamps for our SPS contains all information necessary to derive the histogram of the time delays between photodections on the two detectors of the Hanbury

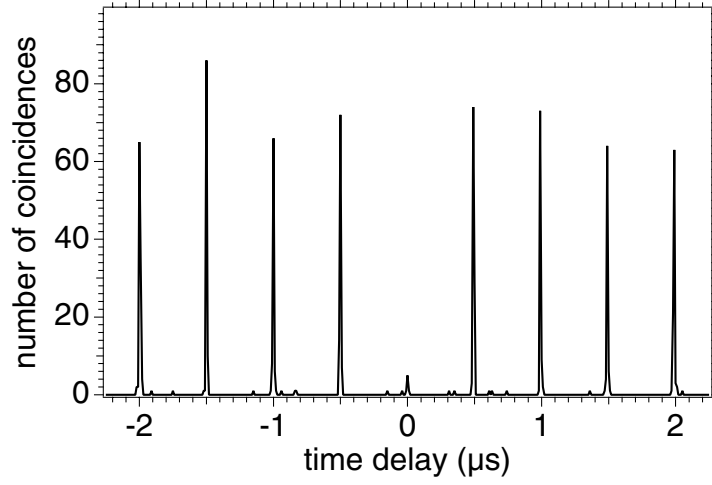


Figure C.1. Histogram of time delays computed in the vicinity of zero delay, from the two detector timestamp sequences. The bin time per channel was set to 10 ns.

Brown and Twiss set-up. These data are usually acquired with a start–stop technique, relying on a time-to-amplitude converter and a multichannel analyser. In the limit of low collection efficiency and short timescale, it coincides with the second-order intensity correlation function $g^{(2)}$ [32].

The most usual statistical characterization of a SPS relies in the measurement of ‘ $g^{(2)}(0)$ ’, standing for the area of the $g^{(2)}$ function around zero time delay, normalized to the counts one would expect in the case of an equivalent coherent source. We have computed the histogram of the time delays from the set of timestamps on each detector to check for the consistency of the single-pulse Mandel parameter measurement with that of $g^{(2)}(0)$. Figure C.1 displays this computed histogram.

Indeed, both Mandel and $g^{(2)}(0)$ parameters are linked to the photocounts probability distribution $P(0, 1, 2)$. In a start–stop measurement, one would expect

$$g^{(2)}(0) = \frac{P(2)}{\langle n/2 \rangle^2} = \frac{4P(2)}{(P(1) + 2P(2))^2}, \quad (\text{C.1})$$

which yields for the SPS studied $g^{(2)}(0) = 8.5 \times 10^{-2}$. Hence, comparing with equation (13) we recall equation (25):

$$Q = \langle n \rangle \left(\frac{g^{(2)}(0)}{2} - 1 \right).$$

If we normalize the number of coincidences around zero time delay in a 500 ns time window to an equivalent coherent source we obtain $g^{(2)}(0) = 8.2 \times 10^{-2}$. This result is consistent with the value of 8.5×10^{-2} inferred from equation (25).

References

- [1] Kimble H J, Dagenais M and Mandel M 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 691
- [2] Diedrich F and Walther H 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 203
- [3] Imamoğlu A and Yamamoto Y 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 210
- [4] Kim J, Benson O, Kan H and Yamamoto Y 1999 *Nature* **397** 500
- [5] Laflamme L, Knill E and Milburn G J 2001 *Nature* **409** 46
- [6] Beveratos A, Brouri R, Gacoin T, Villing A, Poizat J-P and Grangier P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 187901
- [7] Waks E, Inoue K, Santori C, Fattal D, Vučković J, Solomon G and Yamamoto Y 2002 *Nature* **420** 762
- [8] Lütkenhaus N 2000 *Phys. Rev. A* **61** 052304
- [9] De Martini F, Di Giuseppe G and Marrocco M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 900
- [10] Brouri R, Beveratos A, Poizat J-P and Grangier P 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063814
- [11] Treussart F, Alléaume R, Le Floch V, Xiao L T, Courty J-M and Roch J-F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 093601
- [12] Brunel C, Lounis B, Tamarat P and Orrit M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2722
- [13] Lounis B and Moerner W M 2000 *Nature* **407** 491
- [14] Beveratos A, Kühn S, Brouri R, Gacoin T, Poizat J P and Grangier P 2002 *Eur. Phys. J. D* **18** 191
- [15] Santori C, Pelton M, Solomon G, Dale Y and Yamamoto Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1502
- [16] Moreau E, Robert I, Gérard J-M, Abram I, Manin L and Thierry-Mieg V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2865
- [17] Santori C, Fattal D, Vučković J, Solomon G and Yamamoto Y 2002 *Nature* **419** 594
- [18] Pelton M, Santori C, Vučković J, Zhang B, Solomon G, Plant J and Yamamoto Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 233602
- [19] Hours J, Varoutsis S, Gallart M, Bloch J, Robert-Philip I, Cavanna A, Abram I, Laruelle F and Gérard J-M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2206
- [20] Vučković J, Fattal D, Santori C, Solomon G and Yamamoto Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3596
- [21] Zwiller V, Aichele T, Seifert W, Persson J and Benson O 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1509
- [22] Sebald K, Michler P, Passow T, Hommel D, Bacher G and Forchel A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2920
- [23] Strauf S, Michler P, Klude M, Hommel D, Bacher G and Forchel A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 177403
- [24] Yuan Z, Kardynal B E, Stevenson R M, Shields A J, Lobo C J, Cooper K, Beattie N S, Ritchie D A and Pepper M 2002 *Science* **295** 102
- [25] Kuhn A, Hennrich M and Rempe G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 067901
- [26] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P and Weinfurter H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 290
- [27] Fleury L, Segura J M, Zumofen G, Hecht B and Wild U 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1148
- [28] Treussart F, Clouqueur A, Grossman C and Roch J F 2001 *Opt. Lett.* **26** 1504
- [29] Atkins P W and Friedman R S 1997 *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford: Oxford University Press)
- [30] Loudon R 2000 *The Quantum Theory of Light* (Oxford: Oxford University Press)
- [31] Grangier P, Roger G and Aspect A 1986 *Europhys. Lett.* **1** 173
- [32] Reynaud S 1983 *Ann. Phys. Fr.* **8** 315
- [33] Brouri R, Beveratos A, Poizat J-P and Grangier P 2000 *Opt. Lett.* **25** 1294
- [34] Eggeling C, Widengren J, Rigler R and Seidel C 1998 *Anal. Chem.* **70** 2651
- [35] Veerman J A, Garcia-Parajo M F, Kuipers L and Van Hulst N F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2155
- [36] Short R and Mandel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 384
- [37] Bachor H A 1998 *A Guide to Experiments in Quantum Optics* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [38] Mandel L 1979 *Opt. Lett.* **4** 205
- [39] Bernard J, Fleury L, Talon H and Orrit M 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 850
- [40] Chu B 1991 *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice* (Boston, MA: Academic)

- [41] Yang H and Xie X S 2002 *Chem. Phys.* **284** 423
Yang H, Luo G, Karnchanaphanurach P, Louie T-M, Rech I, Cova S, Xun L and Xie X S 2003 *Science* **302** 262
- [42] Barsegov V and Mukamel S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 9802
- [43] Berglund A, Doherty A and Mabuchi H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 068101
- [44] Hübner C G, Zumofen G, Renn A, Herrmann A, Müllen K and Basché T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 093903

Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source

R Alléaume¹, F Treussart¹, G Messin², Y Dumeige¹, J-F Roch¹,
A Beveratos², R Brouri-Tualle², J-P Poizat² and P Grangier²

¹ Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, UMR 8537 du CNRS,
ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France

² Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, UMR 8501 du CNRS,
F-91403 Orsay, France

E-mail: treussar@physique.ens-cachan.fr

New Journal of Physics **6** (2004) 92

Received 13 February 2004

Published 29 July 2004

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/6/1/092

Abstract. We describe the implementation of a quantum key distribution (QKD) system using a single-photon source, operating at night in open air. The single-photon source at the heart of the functional and reliable set-up relies on the pulsed excitation of a single nitrogen-vacancy colour centre in a diamond nanocrystal. We tested the effect of attenuation on the polarized encoded photons for inferring the longer distance performance of our system. For strong attenuation, the use of pure single-photon states gives measurable advantage over systems relying on weak attenuated laser pulses. The results are in good agreement with theoretical models developed to assess QKD security.

Contents

1. Introduction	2
2. Experimental set-up	3
2.1. Single-photon emission	3
2.2. Implementation of the ‘BB84’ QKD protocol	4
3. Parameters of the QKD experiment	6
3.1. Emission efficiency of the SPS and assessment of its sub-Poissonian statistics .	6
3.2. Parameters of Bob’s detection apparatus	8
3.3. Evaluation of quantum bit error rate (QBER)	8
4. Experimental implementation of the ‘BB84’ QKD method	8
4.1. Raw key exchange and sifted data	8
4.2. Key distillation from sifted data	9
5. Performance of the QKD set-up and resistance to losses	10
6. Conclusion	12
Acknowledgments	13
References	13

1. Introduction

Key distribution remains a central problem in cryptography, as encryption system security cannot exceed key security. Public key methods rely on computational difficulty [1]. They cannot, however, guarantee unconditional security against future algorithm or hardware advances.

As Bennett and Brassard first proposed 20 years ago [2], quantum physics can be used to build alternative protocols for key distribution (see [3] for a recent review). In their proposed ‘BB84’ scheme for quantum key distribution (QKD), a first user (Alice) sends a second user (Bob) a sequence of single photons on an authenticated channel. Each of them is independently and randomly prepared in one of the four polarization states, linear–vertical (V), linear–horizontal (H), circular–left (L) and circular–right (R). For each photon he detects, Bob picks randomly one of the two non-orthogonal bases to perform a measurement. He keeps the outcome of his measurement a secret and Alice and Bob publicly compare their basis choices. They retain only data for which polarization encoding and measurements were done in the same basis. In the absence of experimentally induced errors and eavesdropping, the set of data known by Alice and Bob should agree. Owing to the constraints on single-photon measurements laid by quantum physics, an eavesdropper (commonly named Eve) cannot gain even partial information without disturbing the transmission. The unavoidable errors introduced by Eve can be detected by the legitimate users of the quantum transmission channel. If the measured error rate is too high, no secret can be generated from the transmitted data. However, if the error rate remains within acceptable bounds, Alice and Bob can distill a secure secret key, unknown to Eve, using key reconciliation procedures. This perfectly secure key can then be used for data encryption.

Interest in experimental QKD has evolved from early proof-of-principle experiments [4, 5] to long-distance demonstrations on optical fibres [6, 7] as well as in free space [8]–[10] and now to commercial products (MAGIQ Technologies, Somerville, MA, USA; IDQUANTIQUE SA, Genève, Switzerland). Nevertheless, several technological and theoretical barriers still have to be overcome to improve the performance of current QKD systems. Most of them rely on weak

coherent pulses (WCPs) as an approximation to single photons. Such classical states are very simple to produce, but a fraction of them will contain two photons or more. Since information exchanges using such multiphotonic pulses can be spied on by potential eavesdropping strategies [11, 12], security hazard is introduced into the key distribution process. For QKD schemes relying on WCP, one has to throw away finally a part of the initially exchanged information, in proportion to what an eavesdropper could have learnt from it. Indeed, in WCPs' schemes, the probability for multiphotonic pulses is directly connected to the mean intensity of the initial pulse that must therefore be attenuated more and more to guarantee security as line losses become higher. Therefore either the transmission rate at long distance becomes vanishingly small or complete security cannot be guaranteed.

The use of a true single-photon source (SPS) presents an intrinsic advantage over WCPs' schemes since it potentially permits greater per-bit extraction of secure information. This advantage becomes significant for systems having high losses on the quantum transmission channel such as the envisioned satellite QKD [9]. Single-photon quantum cryptography has recently been implemented in two experiments [13, 14], which gave clear evidence for the advantage of SPS. Following the work of Beveratos *et al* [13], we have used a pulsed SPS, based on temporal control of the fluorescence of a single-colour nitrogen vacancy (NV) centre in a diamond nanocrystal. On the emitted polarized photons, we have then implemented the 'BB84' QKD method [2].

When compared with [13], our realization is closer to a practical QKD set-up. Quantum communication between Alice and Bob was realized in open air at night between the two wings of the Institut d'Optique's building. Thus the QKD set-up was operated with a realistic background light, in a configuration where Alice and Bob were two entirely remote parties communicating via a quantum transmission channel in free space and a classical channel using the internet. So as to bring our QKD experiment closer to practical reality, several technical aspects were also improved. Optimization of the polarization-encoding scheme allowed us to decrease the QBER to 1.7% and to decrease losses on Alice's side. This also led to a higher key exchange rate, which benefited from improvements in the collection efficiency of the emitted single photons. We also significantly increased the number of photons associated with each key exchange session. Error correction algorithms could then be applied with almost optimum efficiency. Finally, in addition to the improvements when compared with the previous experiments of [13], QKD sessions with different quantum channel attenuations were implemented to explore QKD resistance to loss.

In section 2, we describe the experimental set-up used to address single-colour centres and the QKD method based on polarization encoding on the emitted photons. Section 3 deals with the parameters of the QKD experiment. In section 4, we detail how the quantum key is extracted from raw data using QUCRYPT software [15]. Finally, in section 5, we discuss security models for absolute secrecy. We will show that, in a realistic regime corresponding to high losses in the quantum transmission channel, our single-photon QKD set-up has a measurable advantage over similar systems using WCP.

2. Experimental set-up

2.1. Single-photon emission

Much effort have been put in the realization of SPSs over the recent years. Since first proposals [16]–[18], a wide variety of schemes have been worked out, based on the control of fluorescence

from different kinds of emitters, such as molecules [19]–[22], atoms [23], colour centres [24] and semiconductor structures [25]–[32]. Our SPS is based on the pulsed excitation of a single NV colour centre [33, 34] inside a diamond nanocrystal [24, 35]. This type of emitter, which shares many similarities with the emission from molecules, has important practical advantages, since it can be operated at room temperature and is perfectly photostable for both cw and pulsed ns excitations.³

The nanostructured samples were prepared by a procedure described in [35], by starting with type Ib synthetic powder (de Beers, Netherlands). The diamond nanocrystals were size-selected by centrifugation, yielding a mean diameter of about 90 nm. A polymer solution (polyvinylpyrrolidone, 1 wt.% in propanol), containing selected diamond nanocrystals, was deposited by spin-coating on a dielectric mirror, resulting in a 30-nm-thick polymer layer holding the nanocrystals. The ultra-low fluorescing dielectric SiO₂/Nb₂O₅ mirrors (Layertec, Germany) were optimized to reflect efficiently the emission spectrum of an NV colour centre, which is centred on 690 nm (60 nm FWHM). Background fluorescence around the emission of a single NV colour centre was also strongly reduced by photobleaching after a few hours of laser illumination, while NV colour centre emission properties remained unaffected.

Under pulsed excitation with a pulse duration shorter than the excited-state lifetime (which, for the considered samples of NV colour centres, is distributed around 25 ns [35]), a single dipole emits single photons one by one [17, 18]. As described in [24], we used a home-built pulsed laser at 532 nm with a 0.8 ns pulse duration to excite a single NV colour centre. The 50 pJ energy per pulse is high enough to ensure efficient pumping of the emitting centre in its excited state. The repetition rate was set at 5.3 MHz so that successive fluorescent decays are well separated in time. The green excitation light was focused on the nanocrystals by a high-numerical aperture ($NA = 0.95$) metallographic objective. Fluorescent light is collected by the same objective. A long-pass filter (low cutting edge at 645 nm) was used to block the reflected 532 nm pump light. The stream of collected photons was then spatially filtered by focusing into a 100 μ m diameter pinhole to ensure the confocality of the set-up. Linear polarization of the emitted photons was obtained by passing light through a polarizing cube. Since the fluorescence light emitted by a single colour centre is partially polarized, an achromatic half-wave plate was introduced in front of the cube. Its rotation allowed us to send that linearly polarized fraction of the NV fluorescence either towards Bob or towards two avalanche silicon photodiodes (APDs) arranged in a Hanbury Brown and Twiss configuration. This set-up was used to obtain a histogram of the delay between two consecutively detected photons (see figure 2), from which we inferred how far the source departs from an ideal SPS.

2.2. Implementation of the ‘BB84’ QKD protocol

We then implemented the ‘BB84’ QKD method, by coding the bits on polarization states of single photons. We used the horizontal–vertical (H – V) and circular left–circular right (L – R) polarization bases. Each of these polarization states was obtained by applying a given level of high voltage on a KDP electro-optical modulator (EOM; Linos LM0202, Germany). Home-built electronics provides fast driving of the high voltage, being capable of switching the 300 V

³ Note that under femtosecond pulsed excitation, we observed the photo-induced creation of new colour centres [36] in a nanocrystal containing, initially, a single NV centre. Such behaviour under femtosecond laser illumination places some limitations on the use of sub-picosecond pulses to trigger single-photon emission.

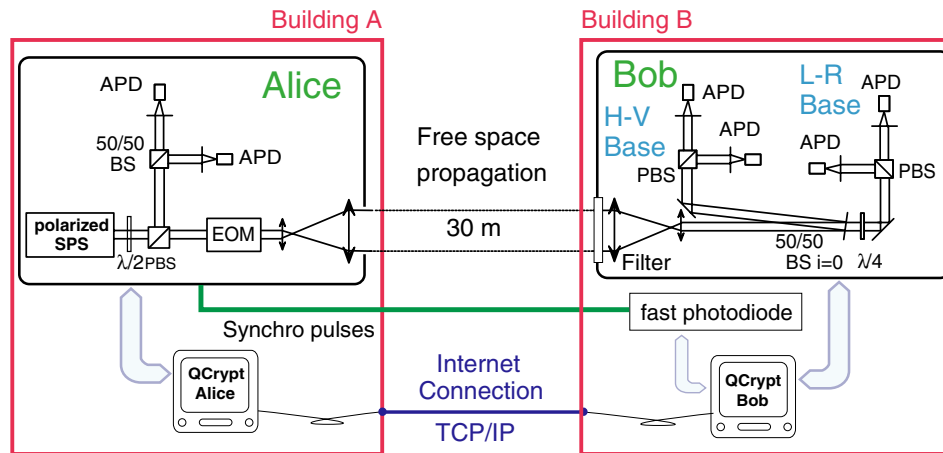


Figure 1. Experimental set-up for our quantum key distribution system based on a polarized SPS. This system corresponds to the implementation of the BB84 protocol. It was operated at night using a free space quantum channel between Alice and Bob and the internet as the classical channel. APD, silicon avalanche photodiode; BS, beam splitter; PBS, polarizing beam splitter; EOM, electro-optical modulator; $\lambda/2$, achromatic half-wave plate; $\lambda/4$, achromatic quarter-wave plate.

halfwave voltage of the EOM within 30 ns. In our key distribution, the sequence of encoded polarization bits was generated with hardware electronics, using two programmable electronic linear shift registers in the Fibonacci configuration. Each register gave a pseudo-random sequence of $2^{20} - 1 = 1\,048\,575$ bits, and the four ‘BB84’ states were coded with two bits, each of them belonging to one of the two pseudo-random sequences.

As shown in figure 1, quantum key distribution was realized between two parties, Alice and Bob, located in two remote wings of the Institut d’Optique’s building (Orsay, France). Single photons were sent through the windows from one building to the other. To minimize diffraction effects, the beam was enlarged to a diameter of about 2 cm using an afocal set-up made of two lenses, before sending it through 30.5 m of open air. The transmitted photons were collected on Bob’s side by a similar afocal set-up that reduced its diameter back to the original one.

On Bob’s side, a combination of four Si-APDs was used to measure the polarization sent by Alice (see figure 1). The H – V or L – R basis was passively selected, as the single photons were either transmitted or reflected on a 50/50 beam splitter used at almost 0° incidence to avoid any mixing between the four polarization states. In the linear polarization detection basis H – V , the states H and V were simply discriminated by a polarizing beam splitter whose outputs were sent on to two APDs. For the circular L – R basis, an achromatic quarter-wave plate transformed the incoming circular polarizations into linear ones, which were finally detected with a polarizing beam splitter and two APDs.

The polarization state associated with each detection event on Bob’s APDs was recorded by a high-speed digital I/O PCI computer card (National Instrument, PCI-6534). To remove non-synchronous APD dark counts, the reading of each detector output was synchronized with the excitation pulses. Since the pumping laser was driven by a stable external clock, this synchronization was achieved first by sending a small fraction of the excitation laser pulses

towards a fast photodiode on Bob's side. The photodiode output was reshaped into a 30 ns TTL-like pulse, which is electronically delayed, while the output electric pulses from each APD were reshaped to a constant 60 ns duration TTL-like pulse, eliminating any APD pulse width fluctuation. The acquisition card reads its state inputs on the falling edge of the synchronization pulse. Optimal setting of the electronic delay, therefore, ends up in a time-gated measurement of the APD outputs within a gate of 60 ns width.

The sequence of time-gated polarization state measurements constitutes Bob's raw key. It can be considered as the output of the 'quantum communication phase', which lasts for a period of 0.2 s. The remaining steps of the 'BB84' QKD method were purely classical ones. They consist in taking advantage of the quantum correlations between Alice's information and Bob's raw key in order to distill secrecy between these two parties. All these steps, detailed in section 4.2, were realized with the internet using TCP/IP method and the open source QUCRYPT software written by L Salvail (Aarhus University, Denmark) [15].

3. Parameters of the QKD experiment

The principal goal of our experiment was to bring together a realistic set-up to test the feasibility of single-photon open-air QKD. Experiments were carried out from the end of August 2003 to the middle of September 2003. The system was operated at night to keep the influence of background light (in our case, moon and public lighting) at a relatively low level. Our room temperature SPS proved its convenience and reliability in these experimental conditions. Note that for consistency reasons, all the data analysed in the present paper were obtained from the emission of a given single NV colour centre chosen for its strong emission rate. Keeping always this same centre allowed us to investigate consistently the effect of high attenuation on the quantum transmission channel.

3.1. Emission efficiency of the SPS and assessment of its sub-Poissonian statistics

Preliminary characterization of the SPS quality, performed on Alice's side, consists in measurement of the emission rate and reduction in probability of multiphotonic emissions, compared with an equivalent WCP having the same mean number of photons per pulse.

For a 0.2 s sequence of transmission and a pulsed excitation of 5.3 MHz, a total of 8.8×10^4 photons is recorded on Alice's side. By correcting from the APD efficiency $\eta_{\text{APD}} = 0.6$, we can infer that the overall emission efficiency of the polarized SPS is about $\approx 2.8\%$. After polarization encoding in the EOM of transmission $T_{\text{EOM}} = 0.90$ and transmission $T_{\text{optics}} = 0.94$ through the optics of the afocal setup, the mean number of polarized single photons per pulse sent on the quantum channel was $\mu = 0.0235$.

Direct evidence for the reduction in multiphotonic emission probability comes from acquisition of the delays with the Hanbury Brown and Twiss set-up on Alice's side (figure 2). The photon statistics of the SPS can be quantified more precisely from Bob's measurements, which give the probability distribution of the number of photocounts within the 60 ns timeslots used for time-gated detection. To perform such evaluation, we have gathered the data corresponding to more than 40×10^6 pulses registered by Bob's acquisition card. For a given detection timeslot, probabilities for detecting one and two photons are respectively $P_d(1) = 7.6 \times 10^{-3}$ and $P_d(2) = 2.7 \times 10^{-6}$. From these numbers, we can infer the amount of reduction of multiphotonic emission probability with respect to the photon statistics of an equivalent WCP [18]. Note that

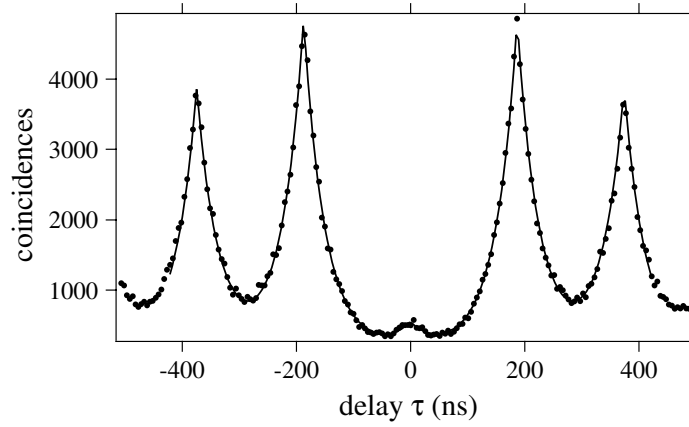


Figure 2. Histogram of time intervals between consecutive photon detection events in Alice's correlation set-up. Integration time is 175 s. Lines are exponential fits for each peak, taking into account the background level. Radiative lifetime given by the fit is 35 ns and the repetition period was 188 ns. The strong reduction in coincidences at zero delay gives evidence for single-photon emission by the excited colour centre.

one needs to take into account the fact that each avalanche photodiode cannot detect more than one photon per timeslot, due to their detection deadtime. From the configuration of the APDs detection scheme on Bob's side, the probability $P_d(2)$ to detect two photons is only 5/8 of the probability for Bob to receive two photons, and the probability that two photons arrive on the same APD is 3/8.

The reduction factor $\mathcal{R}$ of the multiphotonic probability is therefore

$$\mathcal{R} = \frac{5}{8} \times \frac{P_d(1)^2/2}{P_d(2)} = 6.7. \quad (1)$$

This result agrees well with the sub-Poissonian reduction factor of 6.1 that can be inferred from the normalized area of figure 2, taking into account the 60 ns integration time and the lifetime of the emitter [24]. For security analysis and numerical simulations, a value of $\mathcal{R} = 6.7$ for the sub-Poissonian reduction factor will be taken, since it corresponds to a direct outcome of the photocounts record.

As it will be discussed in more detail in the section concerning security models, information leakage towards potential eavesdropper is directly linked to $S^{(m)}$, which is the probability per excitation pulse that a multiphotonic pulse leaves on Alice's side. For the equivalent WCP, that parameter is

$$S_{\text{WCP}}^{(m)} = 1 - (1 + \mu)e^{-\mu} = 2.7 \times 10^{-4}, \quad (2)$$

whereas for the SPS, that parameter can be evaluated as

$$S_{\text{SPS}}^{(m)} = \frac{1}{6.7} [1 - (1 + \mu)e^{-\mu}] = 4.1 \times 10^{-5}. \quad (3)$$

3.2. Parameters of Bob's detection apparatus

Probabilities for recording a photocount on one of Bob's detectors within a given timeslot is $p_{\text{exp}} \simeq 7.6 \times 10^{-3}$. Making the reasonable assumption that absorption in the 30 m open-air transmission beam is negligible and taking into account that $\mu = 0.0235$, one can obtain an estimate of the efficiency of Bob's detection apparatus as $\eta_{\text{Bob}} \simeq 0.3$.

Detector dark counts and fake photocounts due to stray light are responsible, on Bob's side, for errors in the key exchange process. As it will be discussed in more detail below, these errors contribute to the practical limit of secure transmission distance. Particular care was taken to protect Bob's APDs from stray light, using shielding and spectral filtering. Nevertheless, due to the broad emission spectrum of NV colour centres, benefit of spectral filtering was limited and the experiment could not be run under usual day light conditions. At night, the measured dark count rates on Bob's APDs (under experimental conditions after stopping the SPS beam), d_{H} , d_{V} , d_{L} and d_{R} , were 60, 70, 350 and 150 s^{-1} . Considering the ratio of the 60 ns detection timeslots compared with the 35 ns radiative lifetime of the NV colour centre, 82% of the SPS photons fall within the detection gate, whereas only 32% of the dark counts are introduced into the key exchange process. Thus the probability of a dark count record within a given detection timeslot is $p_{\text{dark}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

3.3. Evaluation of quantum bit error rate (QBER)

QBER is computed by comparing Alice and Bob's data corresponding to the same polarization basis. Errors are due to two experimental imperfections of the system. First, non-ideal polarization encoding and detection can result in optically induced errors, which is proportional, by a factor α , to the rate of photodetection events $\mu \eta_{\text{t}} \eta_{\text{Bob}}$, where η_{t} stands for the transmission of the quantum channel. Secondly, dark counts of the APDs induce errors within the transmission sequence, the average of which is independent of the mean number of photons/pulse.

Following the analysis given in [12] and accounting for the specificities of our detection set-up on Bob's side, QBER e is given by

$$e = \alpha \frac{\mu \eta_{\text{t}} \eta_{\text{Bob}}}{p_{\text{exp}}} + \frac{p_{\text{dark}}}{p_{\text{exp}}}. \quad (4)$$

Measurements of QBER e for different quantum channel transmission values are given in table 1. The measured values of $e \times p_{\text{exp}}$ correlate well with η_{t} values in accordance with equation (4). A linear fit gives $\alpha = (13 \pm 2) \times 10^{-3}$ and $p_{\text{dark}} = (35 \pm 6) \times 10^{-6}$, a result compatible with a previous direct estimate. These values will be used in our subsequent numerical simulations.

4. Experimental implementation of the 'BB84' QKD method

4.1. Raw key exchange and sifted data

During a key transmission sequence lasting 0.2 s, Bob detects only a fraction $\eta_{\text{Bob}} \mu$ of the 1 048 575 bits initially encoded by Alice. Without any added attenuation on the quantum transmission channel, Bob detects on average 8000 bits, which constitute the initial raw data

Table 1. Measured experimental parameters as a function of quantum channel transmission η_t . To limit statistical fluctuations, values of the QBER e and p_{exp} have been computed on samples of at least 3000 bits, obtained by concatenation of several raw data samples.

η_t	Average size of raw data (bits)	p_{exp}	QBER (%)
1	8000	7.6×10^{-3}	1.7
0.50	4250	4.0×10^{-3}	2.2
0.25	2100	2.0×10^{-3}	3.2
0.13	1025	9.8×10^{-4}	4.2
0.057	395	3.8×10^{-4}	9.4

exchanged through the physical quantum channel. Starting with this shared information, Alice and Bob then extract a key by exchanging classical information for basis reconciliation. Bob reveals the index of the pulses for which a photocount has been recorded and publicly announces to which polarization basis ($H-V$ or $L-R$) it belongs. Events corresponding to more than one photodetection on Bob's APDs are discarded, since they are ambiguous. Note that one should nevertheless impose an upper bound on the acceptable number for such events, so that discarding them does not introduce a backdoor for any eavesdropper. Considering the low number of multiple photodetection events in our experiment, such filtering does not introduce any practical limitation in the key distillation process. Alice then reveals which bits correspond to identical polarization bases and should be retained. This process ends up in sifted data; the size of sifted data $N_{\text{sifted}} \approx 4000$ bits is, on average, half of the size of Bob's recorded data.

4.2. Key distillation from sifted data

Sifted data shared by Alice and Bob have imperfect correlations as they are affected by errors. Also, they are not completely secure since an eavesdropper may have gained some information on exchanged bits during the quantum transmission sequence.

Starting with those data, complete secrecy is then obtained by error correction followed by privacy amplification [37]. This two-step procedure, which allows one to distill a secret key for the sifted data, is achieved throughout the IP network using the public domain software QUCRYPT [15].

QUCRYPT uses the algorithm CASCADE for error correction [38]. It implements an iterative dichotomic splitting of Alice and Bob sifted data into blocks and compares their parity to spot and correct the errors. This algorithm is optimized to correct all the errors while revealing a minimum number of bits. For a QBER e , the Shannon information

$$f(e) = -\log_2 e - (1 - e) \log_2 (1 - e) \quad (5)$$

gives a lower bound on the amount of information that needs to be exchanged on the public channel to correct one error.

A random subset of 1% of the data used by QUCRYPT is taken to evaluate the QBER e . With such a length of tested data, the number of secure bits extracted from the sifted data fluctuates by less than 5% from one run of QUCRYPT to another. Moreover, for our data samples of a few

thousands of bits, CASCADE corrects errors with good efficiency. We indeed checked that the information disclosed to correct one error is only 10% greater than the limit imposed by the Shannon bound.

The total amount of information an eavesdropper may have gained on the sifted data is a crucial parameter for the final privacy amplification step. It is the sum of two contributions: the information classically disclosed during error correction added to the information that Eve may have gained during the quantum transmission. The latter part has to be evaluated according to the security requirement and model.

By setting an upper bound on the QBER in data processing by QUCRYPT, we ensure that all our QKD sessions are secure against a first class of attack. We set this bound to 12.5%, which corresponds to the minimum probability for Eve to introduce an error by performing measurements on a single pulse without knowing Bob's measurement basis [15].

More efficient and subtle attacks can be used. We therefore assessed the security of our data by the approach of N Lütkenhaus, who developed a theoretical framework for the secure experimental QKD implementations of the 'BB84' method [12]. In that model, all the errors including the ones due to photodiode dark counts, are interpreted as a possible source of information leakage towards an eavesdropper. Even though this security assumption is very strong, it has the nice feature of allowing us to establish a positive security proof for realistic experimental systems under an entire class of attacks, the so-called 'individual attacks'. The proof is based on the fact that Eve's optimal strategy is to perform a photon number splitting (PNS) attack on multiphotonic pulses, allowing her to finally extract all the information carried by those pulses. Under such working assumptions, numerical values for the QBER and for the source statistics allow one to calculate a bound on Eve's information and, thus, to assess the amount of secure key that can be shared by Alice and Bob.

Less drastic security assumptions (considering for example that Eve acquires no information on the key from dark counts) allow a wider range of parameters to be spanned for secure QKD. However, security analysis becomes in that case more complex, since the PNS attack strategy might not always be optimal [39]. We thus adopted the working assumptions of Lütkenhaus [12] for the practical estimate of QKD security.

Note also that alternative methods, more robust against the PNS attack than the 'BB84' method, have been proposed recently [40]. They might constitute an efficient way to increase the span of experimental QKD systems relying on WCPs. Under high attenuation of the quantum transmission channel, such schemes allow us to work with a higher mean number of photons per pulse μ , since information carried on two-photon pulses appears to be less vulnerable to eavesdropping. It would be interesting to compare the performance of SPSs with respect to WCPs for these alternative methods. Such an analysis is, however, beyond the scope of the present paper.

5. Performance of the QKD set-up and resistance to losses

Secure key distribution performance of the QKD system is characterized by the mean amount of secure information exchanged on each sent pulse. Experimental measurements of that parameter have been performed for different levels of losses in the quantum channel. The results were compared with numerical simulations based on the analytical derivation of the number of secure bits/pulse, G , after privacy amplification and error correction evaluated from the analysis

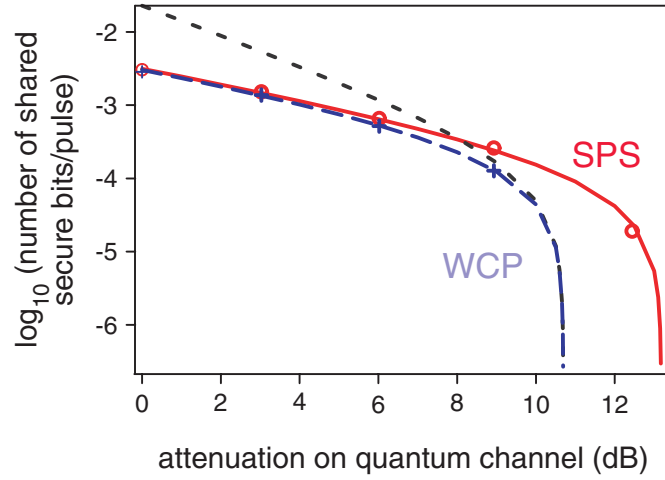


Figure 3. Simulation and experimental data for the number of exchanged secure bits per time slot versus attenuation in the quantum channel. Solid (red) and long-dashed (blue) lines correspond, respectively, to numerical simulations of equation (6) for SPS and WCP, using experimental parameters given in section 3. The short-dashed line is obtained by optimizing G with respect to μ in equation (6). It corresponds to the limit of WCP performance under our experimental conditions and security model.

in [12] and given by

$$G = \frac{1}{2} p_{\text{exp}} \left\{ \frac{p_{\text{exp}} - S^{(m)}}{p_{\text{exp}}} \left(1 - \log_2 \left[1 + 4e \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}} - S^{(m)}} - 4 \left(e \frac{p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}} - S^{(m)}} \right)^2 \right] \right) + 1.1 [\log_2 e + (1 - e) \log_2 (1 - e)] \right\}. \quad (6)$$

Theoretical curves giving G versus attenuation on the quantum transmission channel are displayed in figure 3, together with experimental points. Measured experimental rates correspond to data samples large enough to ensure a statistical accuracy higher than 5%. They are in good agreement with theoretical curves showing that experimental parameters have been correctly assessed and that data samples are large enough for efficient error correction.

In the absence of attenuation, an average of 3200 secure bits can be exchanged within a 0.2 s transmission sequence. It corresponds to a rate of 16 kbits s⁻¹ rate, double that of the first experimental realization [13]. As seen in figure 3, reduction in the proportion of multiphotonic pulses compared with WCP gives a significant advantage to our system, in the strong attenuation regime. Since our set-up is affected by the relatively high level of dark counts⁴ and since we have adopted a restrictive security model, our system cannot work under attenuation stronger

⁴ There are several reasons for that. The main one is inherent to the long emission lifetime of our SPS, forcing us to use a long (here 60 ns) detection window. There are two other reasons that could be subject to improvement: we are using a passive determination of the detection basis on Bob's side, which increases dark counts by a factor of two, and two of our Si APDs have dark count rate higher than the common value of 70 Hz.

than 13 dB. It, however, allows us to directly check for the influence of the photon statistics on the experimental QKD system.

A first comparison consists in keeping a constant value of $\mu = 0.0235$ and calculating the effect of either sub-Poissonian or Poissonian statistics on the size of the final key. This directly relates to the comparison of the ‘SPS’ and ‘WCP’ curves in figure 3. When the system is operated with WCP, one can try to optimize G over μ for different attenuation values. However, even with this strategy (cf figure 3), it is clearly seen that our SPS overcomes WCP operated under the same experimental conditions, as soon as attenuation reaches 9 dB. In all cases, the maximum distance at which a secure key distribution can be guaranteed is increased by more than 2 dB.

Our SPS was compared with WCPs for the same photodetector dark count probability p_{dark} . It allowed us to evaluate directly the gain in performance due to reduction in the multiphotonic probability $S^{(m)}$. Such a comparison may seem unfair for WCP since the level of dark counts can be decreased by tighter temporal filtering. However, a long emission lifetime is not an intrinsic limitation of SPS-based QKD. Alternative systems like quantum dots exhibit sub-ns emission lifetimes [14]. However, they require operation at cryogenic temperatures. Concerning the properties of colour centres in diamond, we carefully investigated the distribution of their fluorescence lifetimes. We found a non-negligible fraction of single NV centres in diamond nanocrystals having lifetimes of about 10 ns, which is significantly shorter than the one presented in this paper. Use of other colour centres, such as the one recently reported in [41], is also a promising method to realize an SPS well suited for QKD.

6. Conclusion

In the present paper, we have demonstrated a free-space QKD set-up by the ‘BB84’ method. The system is based on a stable, simple and reliable pulsed SPS. The open-air experimental conditions under which it was operated are reasonably close to those for practical application. They might be extended to km distances using previously established techniques [10]. Advantages of SPS over equivalent WCPs have been assessed experimentally for increasing propagation losses. The results demonstrate quantitatively that QKD with SPS can have measurable advantages over QKD with WCP when transmission losses exceed 10 dB.

There clearly remains much room for improvement. For instance, SPS sources using quantum dots [28]–[31] are able to emit much shorter pulses with much narrower bandwidths compared with diamond NV colour centres. These properties are indeed very favourable for efficient QKD but currently require a cryogenic (liquid He) environment. This constraint makes quantum-dot-based QKD much less suitable for outdoor applications when compared with our SPS. This limitation can be overcome either by developing semiconductor quantum dots operating at higher temperature (e.g. with II–VI semiconductors) or by finding other colour centres with improved performances. Other improvements can also be foreseen on the protocol side [40], where both SPS and non-SPS sources deserve to be examined.

At present, neither colour-centre- nor quantum-dot-based SPS can operate at the telecom wavelength range of approx. 1550 nm. Given their emission wavelength, their main application is free-space QKD, especially QKD from a satellite [9]. Compactness and reliability then become major issues. Development of nanofabrication techniques should allow the realization of compact sources based on diamond nanocrystals. In any case, QKD systems have, in recent years, overcome many of the difficulties initially considered insurmountable. It is expected that the progress will continue in the near future.

Acknowledgments

We thank T Gacoin for realizing the NV-centre samples and L Salvail and M Tarizzo for assistance with the QUCRYPT software. We thank Mathieu Ferreira, Frédéric Moron and André Villing for their crucial contributions in improving the electronics and data acquisition setup. We also thank Robin Smith for studying the dispersion of NV centre emission lifetimes. This work was supported by the European Commission (IST/FET programme), by France Telecom R&D and by the ‘ACI Jeunes Chercheurs’ (Ministère de la Recherche et des Nouvelles Technologies).

References

- [1] Diffie W and Hellman M E 1976 *IEEE Trans. Inform. Theory* **IT-22** 644
- [2] Bennett C H and Brassard G 1984 *Proc. Int. Conf. on Computers, Systems and Signal Processing (Bangalore, India)* p 175
- [3] Gisin N, Robordy G, Tittel W and Zbinden H 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 145
- [4] Bennett C H, Bessette F, Brassard G, Salvail L and Smolin J 1992 *J. Cryptol.* **5** 3
- [5] Townsend P 1994 *Electron. Lett.* **30** 809
- [6] Ribordy G, Brendel J, Gautier J-D, Gisin N and Zbinden H 2001 *Phys. Rev. A* **63** 012309
- [7] Kosaka H, Tomita A, Nambu Y, Kimura T and Nakamura K 2003 *Electron. Lett.* **39** 1199
- [8] Hughes R J, Nordholt J E, Derkacs D and Peterson C G 2002 *New J. Phys.* **4** 43
- [9] Rarity J G, Tapster P R, Gorman P M and Knight P 2002 *New J. Phys.* **4** 82
- [10] Kurtsiefer C, Zarda P, Halder M, Weinfurter H, Gorman P M, Tapster P M and Rarity J G 2003 *Nature* **419** 450
- [11] Brassard G, Lütkenhaus N, Mor T and Sanders B C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1330
- [12] Lütkenhaus N 2000 *Phys. Rev. A* **61** 052304
- [13] Beveratos A, Brouri R, Gacoin T, Villing A, Poizat J-P and Grangier P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 187901
- [14] Waks E, Inoue K, Santori C, Fattal D, Vučković J, Solomon G and Yamamoto Y 2002 *Nature* **420** 762
- [15] Nielsen P M, Schori C, Sorensen J L, Salvail L, Damgård I and Polzik E 2001 *J. Mod. Opt.* **48** 192; online at <http://www.cki.au.dk/experiment/qcrypto/doc>
- [16] Imamoglu A and Yamamoto Y 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 210
- [17] De Martini F, Di Giuseppe G and Marrocco M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 900
- [18] Brouri R, Beveratos A, Poizat J-P and Grangier P 2000 *Phys. Rev. A* **62** 063814
- [19] Brunel C, Lounis B, Tamarat P and Orrit M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2722
- [20] Lounis B and Moerner W E 2000 *Nature* **407** 491
- [21] Treussart F, Alléaume R, Le Floch V, Xiao L T, Courty J-M and Roch J-F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 093601
- [22] Alléaume R, Treussart F, Courty J M and Roch J F 2004 *New J. Phys.* **6** in press
- [23] Kuhn A, Hennrich M and Rempe G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 067901
- [24] Beveratos A, Kühn S, Brouri R, Gacoin T, Poizat J P and Grangier P 2002 *Eur. Phys. J. D* **18** 191
- [25] Michler P, Kiraz A, Becker C, Schoenfeld W V, Petroff P M, Zhang L, Hu E and Imamoglu A 2000 *Science* **290** 2282
- [26] Santori C, Pelton M, Solomon G, Dale Y and Yamamoto Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1502
- [27] Moreau E, Robert I, Gérard J-M, Abram I, Manin L and Thierry-Mieg V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2865
- [28] Santori C, Fattal D, Vučković J, Solomon G and Yamamoto Y 2002 *Nature* **419** 594
- [29] Pelton M, Santori C, Vučković J, Zhang B, Solomon G, Plant J and Yamamoto Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 233602
- [30] Hours J, Varoutsis S, Gallart M, Bloch J, Robert-Philip I, Cavanna A, Abram I, Laruelle F and Gérard J-M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2206
- [31] Vučković J, Fattal D, Santori C, Solomon G and Yamamoto Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3596

- [32] Yuan Z, Kardynal B E, Stevenson R M, Shields A J, Lobo C J, Cooper K, Beattie N S, Ritchie D A and Pepper M 2002 *Science* **295** 102
- [33] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P and Weinfurter H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 290
- [34] Brouri R, Beveratos A, Poizat J-P and Grangier P 2000 *Opt. Lett.* **25** 1294
- [35] Beveratos A, Brouri R, Gacoin T, Poizat J-P and Grangier P 2001 *Phys. Rev. A* **64** 061802
- [36] Dumeige Y, Treussart F, Alléaume R, Gacoin T, Roch J-F and Grangier P 2004 *J. Lumin.* in press
- [37] Bennett C H, Brassard G, Crépeau C and Maurer U M 1995 *IEEE Trans. Inform. Theory* **41** 1915
- [38] Brassard G and Salvail L 1994 *Advances in Cryptology—EUROCRYPT '93* ed T Hellesest (Lecture Notes in Computer Science vol 765) (Berlin: Springer) p 410
- [39] Curty M and Lütkenhaus N 2003 *Preprint* quant-ph/0311066
- [40] Acin A, Gisin N and Scarani V 2004 *Phys. Rev. A* **69** 012309
- [41] Gaebel T, Popa I, Gruber A, Domhan M, Jelezko F and Wrachtrup J 2004 *Preprint* quant-ph/0402213

Photons uniques et cryptographie quantique

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux progrès ont été accomplis dans la maîtrise des propriétés quantiques élémentaires des sources lumineuses. Nous décrivons ici le principe et la réalisation d'une source de lumière émettant des photons un par un et à la demande. Cette source est ensuite mise en œuvre pour réaliser un dispositif complet de distribution quantique de clés de cryptage, fonctionnant entre deux bâtiments de notre laboratoire.

En 1900, Max Planck émet l'hypothèse de la quantification de l'énergie dans les processus d'émission et d'absorption de lumière, pour expliquer l'émission du corps noir. En 1905, Albert Einstein propose une interprétation corpusculaire de l'effet photoélectrique. Ces percées scientifiques fondamentales ont marqué les premiers pas de la mécanique quantique et sont à l'origine du concept de photon. Néanmoins, la notion de photon a très longtemps conservé un statut marginal en optique, car son insertion dans le formalisme ondulatoire « classique » est loin d'aller de soi. Ce formalisme ondulatoire, qui a été introduit par Fresnel vers 1820 et qui a atteint sa forme achevée avec les équations de Maxwell, a rencontré un immense succès. Il est capable de décrire la plupart des phénomènes lumineux d'interférence et de diffraction. Néanmoins, il présente une incompatibilité logique et mathématique avec la notion corpusculaire de « grain d'énergie » associée au concept de photon.

En fait, la nature cache souvent son étrangeté quantique à l'observateur macroscopique en multipliant le nombre des photons – la moindre source macroscopique de lumière émet des millions de milliards de photons par seconde – si bien que l'aspect corpusculaire de la lumière disparaît dans un flux qui semble continu. Cet effet de « moyennage » peut certainement être invoqué pour expliquer tous les succès du formalisme ondulatoire classique. Mais peu après l'appari-

tion du laser – qui représente en un certain sens le champ lumineux le plus proche de l'onde classique idéale – d'intenses recherches ont été menées dans le but de construire des sources de lumière « spécifiquement quantiques », dont le principe de fonctionnement sort complètement du cadre de l'optique ondulatoire classique. C'est ainsi que s'est ouvert un nouveau champ de recherches : l'optique quantique, dont les bases théoriques ont été exposées dans un cours présenté par Roy Glauber à l'école d'été des Houches en 1964. L'un des défis majeurs de cette nouvelle discipline a été le développement de sources capables d'émettre des photons un par un et à la demande, ou « sources de photons uniques ». Ces travaux ont initialement été de nature fondamentale et ont surtout consisté en la mise en évidence d'effets spécifiquement quantiques. Mais, très rapidement, sont aussi apparues des propositions d'utilisations de ces nouvelles sources lumineuses aux propriétés surprenantes. En particulier, Charles Bennett et Gilles Brassard ont proposé en 1984 un protocole de « cryptographie quantique » (protocole BB84), utilisant des photons individuels pour réaliser la distribution de clés de cryptage. L'originalité et la puissance de cette méthode est que sa sécurité est garantie par les lois de la mécanique quantique.

Une source de photons uniques a été développée ces dernières années à l'Institut d'Optique d'Orsay. Ces travaux ont donné lieu, en 2002, à la première mise en œuvre du protocole BB84 utilisant des photons uniques. En 2003, en colla-

Article proposé par :

Gaetan Messin, gaetan.messin@iota.u-psud.fr, Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCFIO), CNRS/Institut d'Optique.
François Treussart, treussart@physique.ens-cachan.fr, Laboratoire de photonique quantique et moléculaire (LPQM), CNRS/ENS Cachan.

Ont également participé à ce travail :

A. Beveratos, R. Tualle-Broui, J.-P. Poizat, P. Grangier du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique d'Orsay et R. Alléaume, Y. Dumeige, J.-F. Roch, du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire de l'ENS Cachan.

boration avec le LPQM de l'ENS de Cachan, le dispositif expérimental a été amélioré pour réaliser une démonstration de la distribution quantique de clés de cryptage entre deux ailes des bâtiments de l'Institut d'Optique, par transmission de photons uniques à l'air libre et dans des conditions normales d'éclairage nocturne. Ce sont ces travaux que nous présentons ici. Après avoir décrit la source de photons uniques, nous exposerons les grandes lignes du protocole de cryptographie quantique BB84. Nous expliquerons ensuite comment cette source a pu être intégrée dans un dispositif complet de distribution quantique de clés et quelles sont les performances de notre prototype.

Sources de photons uniques

Impulsions à un seul photon

Une source macroscopique de lumière produit un flux de photons lui-même macroscopique, c'est-à-dire composé d'un très grand nombre de photons. Pour décrire cette lumière, il est généralement suffisant de se contenter d'une approche ondulatoire. Ainsi, si l'on envoie sur une lame semi-réfléchissante une impulsion de lumière classique, l'impulsion est divisée en deux impulsions identiques, l'une transmise et l'autre réfléchi, d'intensités égales à 50 % de l'intensité originale. Si l'on place un photodétecteur sur le trajet de la lumière réfléchi et un autre sur le trajet de la lumière transmise, on observera deux signaux de photodétection coïncidant temporellement. Mais que se passe-t-il si l'impulsion envoyée sur la lame semi-réfléchissante contient un seul photon ? Ce photon sera en fait soit réfléchi, soit transmis, au hasard, avec une probabilité de 50 % pour chaque cas et on ne pourra donc *jamais* obtenir un signal sur chacun des photodétecteurs simultanément.

Considérant la lumière comme un flux de photons, on pourrait être tenté de penser que pour obtenir un photon unique, il suffit d'atténuer suffisamment une impulsion de lumière classique. En fait, il n'en est rien. Si l'on atténue une impulsion laser de façon à avoir un photon en moyenne dans chaque impulsion atténuée et que l'on envoie une telle impulsion sur une lame semi-réfléchissante, la probabilité d'obtenir un signal sur chacun des photodétecteurs simultanément (c'est-à-dire d'obtenir deux photons) est égale à la moitié de la probabilité d'en avoir un seul : un photon « en moyenne » est donc clairement très différent d'un photon « unique ». Si l'impulsion est atténuée encore plus fortement, de façon à ce que le nombre moyen de photon devienne très inférieur à un, l'impulsion contiendra rarement un photon et encore plus rarement deux photons. Mais ceci n'est pas non plus une impulsion à un photon, puisque que l'on a le plus souvent zéro photon (au lieu d'un), et que la probabilité d'avoir deux photons n'est jamais nulle (alors qu'elle devrait toujours l'être si l'on n'avait qu'un seul photon !). Il faut remarquer néanmoins que les impulsions laser atténuées (avec typiquement entre 0,01 et 0,1 photon/impulsion) ont été largement utilisées en cryptographie quantique

en tant qu'« approximations » de source à un photon. Les défauts cités ci-dessus affectent alors les performances du système : les impulsions « vides » (zéro photon) entraînent une baisse du débit et les impulsions « doubles » (deux photons) affaiblissent la sécurité de la transmission.

Source de photons uniques

Une source de photons uniques n'est pas facile à réaliser car la nature produit en général de la lumière qui suit la statistique de Poisson conduisant aux nombres de photons par impulsion mentionnés au précédent paragraphe. Ceci est essentiellement dû au fait qu'une source macroscopique contient un très grand nombre d'atomes émetteurs. Pour obtenir une source de photons uniques, il faut en fait isoler un émetteur unique, ne pouvant émettre qu'un seul photon à la fois. C'est l'idée qui a guidé le groupe de Léonard Mandel à Rochester, qui, en 1976, a isolé *spatialement* l'émission d'atomes individuels, dans un jet atomique très dilué. Ces travaux sont considérés comme la première mise en évidence indubitable de la nature quantique de la lumière. Une autre expérience, isolant *temporellement* l'émission d'un seul atome, a été réalisée en 1986 à l'Institut d'Optique. Il existe beaucoup d'autres approches (cf. encadré 1), mais dans la suite de cet article nous allons nous concentrer sur une méthode très simple, permettant d'obtenir une source de photons uniques très stable, fonctionnant dans l'air à température ambiante. Cette source utilise en fait des centres colorés du diamant : il s'agit de défauts du diamant constitués de l'association d'un atome d'azote (N) et de la vacance d'un atome de carbone (V) dans la structure cristalline du diamant.

Les centres NV du diamant

Les centres NV sont actifs optiquement, ils absorbent et émettent dans le visible sur des plages de longueur d'onde distinctes (figure 1), ce qui permet de collecter leur lumière de fluorescence en la séparant de la lumière d'excitation. Ils se comportent pratiquement comme des systèmes à deux niveaux incohérents (voir figure 1 de l'encadré 1), sont fixes dans la maille cristalline du diamant, photostables à température ambiante et relativement peu concentrés, ce qui les rend facilement manipulables.

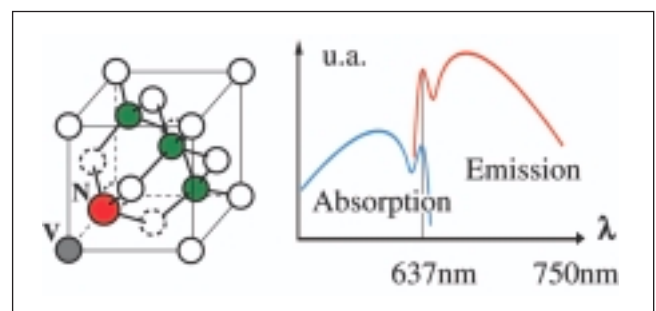


Figure 1 - Centre NV dans la maille cristalline du diamant. Spectres d'absorption et d'émission.

Comment produire les photons un par un ?

Différents schémas pour produire les photons « à la demande » ont été imaginés au cours des dernières années. La plupart sont des variantes de l'idée de base qu'un émetteur quantique fluorescent individuel (une molécule, un atome, un « îlot quantique » semi-conducteur...) porté dans son état excité par une impulsion laser va émettre un photon et un seul. Dans le cas du centre coloré NV du diamant, une impulsion laser suffisamment énergétique porte l'émetteur individuel dans un état vibrationnel excité. Du fait du couplage avec la matrice cristalline, il se désexcite ensuite de façon non radiative (flèche en pointillé sur la figure 1) à l'intérieur du niveau électronique excité, puis de ce niveau électronique excité vers le niveau vibrationnel de plus basse énergie. Il émet ainsi un seul photon de fluorescence avant de revenir vers le niveau électronique fondamental.

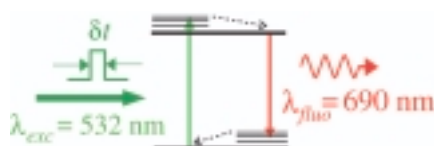


Figure 1 - Excitation d'un émetteur unique.

Si la durée t de l'impulsion de pompe est très petite devant la durée de vie radiative, mais grande devant la durée de relaxation non-radiative, le centre est excité une seule fois par impulsion et un unique photon est émis durant le cycle absorption-émission. Les photons peuvent être produits périodiquement à l'aide d'un laser impulsif dont la période de répétition est très grande devant la durée de vie radiative. La mise en œuvre de cette idée nécessite de détecter efficacement la lumière émise par le centre individuel. En principe, la méthode la plus efficace est de coupler l'émetteur à une microcavité optique, qui va « stimuler » l'émission par des effets d'électrodynamique en cavité. Cette approche a été mise en œuvre très récemment avec des émetteurs semi-conducteurs ou avec des atomes refroidis par laser. Une approche plus simple, qui est utilisée ici, est de concevoir un système optique de grande ouverture numérique, afin de recueillir la fraction la plus grande possible de l'émission spontanée du centre émetteur. Il faut alors aussi éliminer la lumière parasite, créée par exemple par la fluorescence de la matrice cristalline. On utilise pour cela un dispositif de microscopie confocale (figure 2 du corps du texte). Pour s'assurer qu'il n'y a qu'un seul émetteur au foyer de l'objectif, on enregistre les corrélations temporelles entre les photons de fluorescence (points noirs dans le « peigne » des impulsions d'excitation, figure 2). Le faisceau de fluorescence est séparé en deux parties de même intensité à l'aide d'une lame semi-réfléchissante, de part et d'autre de laquelle sont disposées deux photodiodes à avalanche au silicium fonctionnant en régime de comptage de photons. Un « convertisseur temps-amplitude » transforme le retard entre un photon détecté sur l'une des photodiodes (« Start ») et le suivant sur l'autre photodiode (« Stop »), en une tension proportionnelle à ce retard. Cette dernière alimente un « analyseur multicanal » dont la fonction est de construire en temps réel l'histogramme des retards entre photons consécutivement détectés.

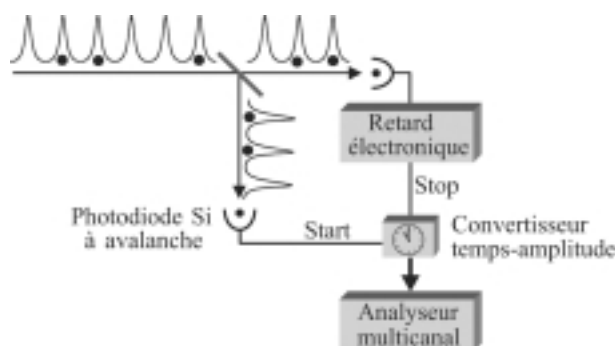


Figure 2 - Mesure de corrélations de photons.

Le diagramme obtenu (figure 3) présente une série de pics régulièrement espacés de la période de répétition du laser de pompe (ici 188 ns). Ces pics, qui correspondent aux coïncidences entre photons provenant d'impulsions décalées dans le temps, ont une largeur directement reliée à la durée de vie radiative du centre coloré, qui est ici proche de 20 ns. Les retards négatifs sont réalisés en faisant passer le signal provenant de l'une des deux photodiodes dans une ligne à retard (figure 2).

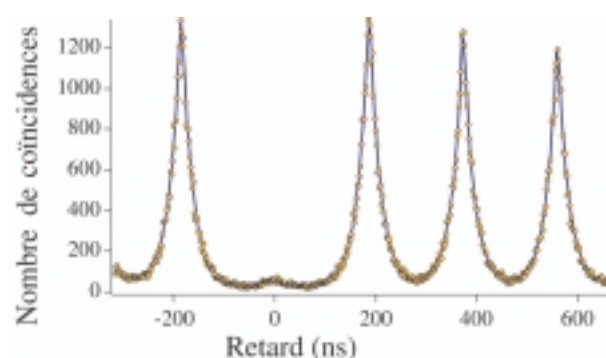


Figure 3 - Diagramme de corrélation de photons.

On observe au milieu de la fenêtre temporelle d'analyse le pic correspondant au retard nul, c'est-à-dire à une détection en coïncidence de part et d'autre de la lame séparatrice. Ce pic possède une aire beaucoup plus petite que celle de ses voisins et il disparaîtrait totalement pour une source de photons uniques idéale, car la détection simultanée de deux photons (ou plus), un sur chaque détecteur, est alors impossible. La persistance d'un pic résiduel révèle que la source comporte encore quelques événements multiphotoniques, liés à la lumière parasite. Remarquons que l'existence d'un deuxième centre coloré dans le même nanocristal conduirait à une hauteur du pic central environ moitié de celle des pics adjacents. L'expérience démontre clairement l'unicité du centre émetteur, ainsi que du photon émis.

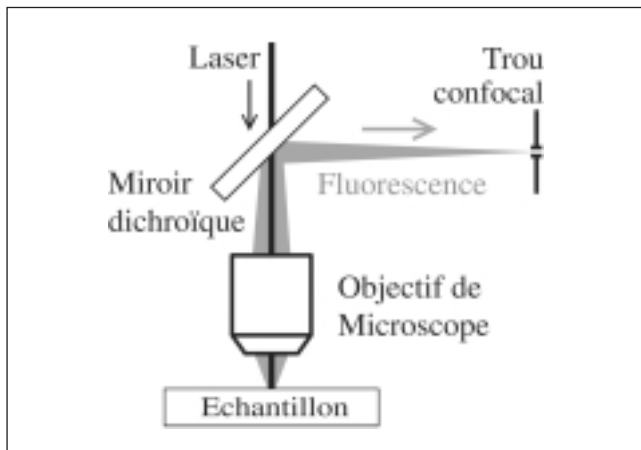


Figure 2 - Principe de la microscopie confocale pour accroître le rapport signal sur fond en collectant la fluorescence d'un volume de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

L'excitation et la détection de centres NV uniques est faite au moyen d'un dispositif de microscopie confocale (figure 2). Un objectif de microscope de grande ouverture numérique focalise un laser d'excitation sur l'échantillon. La lumière de fluorescence est collectée par le même objectif suivi d'un filtre (miroir dichroïque) coupant le laser, puis elle passe par un trou de filtrage qui sélectionne les rayons provenant d'un petit volume autour de l'objet. Pour des raisons pratiques, on utilise des nanocristaux de diamant, d'un diamètre d'environ 90 nm, plutôt qu'un échantillon massif. Ils sont mélangés à un polymère en très faible concentration et dispersés sur une lamelle de microscope ou sur un miroir, ce qui permet d'accroître la quantité de fluorescence collectée. Les études menées sur ces nanocristaux en régime d'excitation laser continue ont permis d'observer l'émission, par un centre NV unique, de photons séparés temporellement.

Il est alors relativement facile d'obtenir une source émettant des photons un par un à la demande : il suffit de remplacer le laser d'excitation continu par un laser impulsif. Une impulsion d'une durée inférieure à la durée de vie radiative et d'intensité suffisante porte le centre NV dans son état excité avec une probabilité proche de 100 %. Au bout d'un temps de l'ordre de la durée de vie radiative du niveau électronique excité, un unique photon est émis et le centre coloré est prêt pour une nouvelle excitation (encadré 1). Dans notre cas, un laser impulsif émettant dans le vert (à 532 nm) a été développé et produit des impulsions d'une durée d'environ 1 ns, séparées de 188 ns ; l'intensité d'excitation moyenne est de quelques milliwatts. Avec ces paramètres, il est possible d'obtenir jusqu'à 150 000 photons uniques par seconde, émis dans le rouge autour de 690 nm, dans une bande spectrale d'une centaine de nanomètres de large.

Cryptographie quantique

Depuis les années 1980, le développement des télécommunications numériques a été accompagné par celui de la

cryptographie à des fins autres que militaires (transactions financières, secret industriel). Le problème essentiel de la cryptographie est celui de la distribution des clés de cryptage ; en effet, les systèmes de cryptage mathématiquement les plus sûrs présentent une difficulté commune : ils sont à clé privée. Cela signifie qu'ils nécessitent une communication préalable des deux interlocuteurs, conventionnellement nommés Alice et Bob, pour se mettre d'accord sur le choix de la clé qu'ils devront utiliser pour coder et, symétriquement, pour décoder. Cette communication préalable devra être sûre, car si un espion, appelé Eve (jeu de mot avec l'anglais *eavesdrop*, écouter clandestinement), entre en possession de cette clé, il pourra décoder tous les messages qu'il verra passer. D'où l'idée d'utiliser des systèmes de codage ne nécessitant pas de clé privée commune.

Le protocole « RSA »

La solution retenue et largement utilisée jusqu'à maintenant, en particulier sur Internet, a été mise au point en 1977 par Rivest, Shamir et Adleman : c'est le protocole « RSA ». Il s'agit d'un protocole de cryptographie asymétrique reposant sur l'usage de deux clés : une clé publique et une clé privée. La clé publique sert au codage et utilise un algorithme difficilement inversible qui ne permet le décodage qu'au moyen de la clé privée. Pratiquement, Alice choisit une clé privée et génère la clé publique correspondante, qu'elle diffuse alors publiquement. Bob utilise la clé publique d'Alice pour coder un message, l'envoie publiquement à Alice qui est la seule à pouvoir le décoder au moyen de sa clé privée. La sécurité de ce protocole est garantie par la complexité algorithmique, c'est-à-dire par l'impossibilité pratique de déduire la clé de décryptage privée de la clé de cryptage publique avec les moyens informatiques connus dans un délai raisonnable. Rien ne prouve cependant que cette sécurité ne soit pas mise à mal dans un futur proche par l'évolution rapide des algorithmes et des matériels.

Le protocole BB84

Le protocole de cryptographie quantique proposé par Bennett et Brassard en 1984 (BB84) est une autre solution au problème de distribution de clés privées : il permet à deux personnes séparées spatialement de construire ensemble une clé secrète qu'ils seront les seuls à connaître, par l'envoi de l'une vers l'autre de photons uniques. Son avantage essentiel est que la sécurité est garantie, cette fois, par les lois de la physique quantique.

Le principe central de BB84, comme celui d'autres protocoles de cryptographie quantique qui ont été proposés par la suite, est qu'Alice va coder les bits qu'elle veut transmettre à Bob sur des grandeurs quantiques incompatibles, c'est-à-dire qui ne peuvent pas être connues simultanément (au sens du principe de Heisenberg). C'est par exemple le cas pour deux polarisations non orthogonales d'un photon unique (voir encadré 2). L'information envoyée par Alice

sera donc essentiellement ambiguë et toute personne essayant de l'extraire va commettre des erreurs. Ceci n'est pas gênant pour Bob, car les bits erronés pourront être éliminés ultérieurement par une discussion publique, qui ne révélera pas les bits corrects (voir encadré 2).

Sécurité du protocole

Que se passe-t-il par contre si un espion, Eve, tente d'intercepter les communications entre Alice et Bob ? On suppose généralement que l'objectif d'Eve est d'intercepter le plus d'information possible sans être détectée et qu'elle dispose pour cela de tous les moyens que ne lui interdit pas la mécanique quantique. Mais au moment où elle peut agir sur un photon transmis d'Alice vers Bob, elle ne sait pas sur quelle polarisation l'information a été codée. Si elle tente malgré tout d'extraire cette information, elle va non seulement faire des erreurs, mais elle va aussi en faire apparaître chez Bob. Afin de déceler la présence d'Eve, le « taux d'erreur » (fraction de la clé entachée d'erreur) est évalué par Alice et Bob. Pour cela Bob révèle publiquement à Alice une petite partie de la clé brute. A partir de cette évaluation du taux d'erreur, Alice et Bob estiment la quantité maximale d'information qu'Eve a pu intercepter. Une fois cette estimation réalisée, un traitement classique de l'information permet finalement de réduire à néant l'information acquise par Eve, au prix, il est vrai, d'une réduction de la taille de la clé. Notons que la probabilité d'avoir des photons émis deux par deux rentre dans l'évaluation de la quantité d'information qu'Eve peut extraire : plus cette probabilité est élevée, plus Eve peut obtenir d'information et plus la clé s'en trouvera raccourcie.

Le protocole BB84, qui est maintenant très bien compris théoriquement, a aussi été très vite mis en œuvre en laboratoire, d'abord par ses auteurs en 1987. Cependant, les physiciens ne disposaient pas à l'époque de source de photons uniques et ils ont dû utiliser pour les simuler des sources d'impulsions classiques suffisamment atténuées pour que le taux de photons émis deux par deux soit assez bas. Quelques sociétés spécialisées proposent même, aujourd'hui, des dispositifs commerciaux fonctionnant sur ce principe. Afin de rendre la sécurité du protocole optimale, il reste nécessaire d'utiliser une véritable source de photons uniques (voir encadré 2 et figure 4).

Cryptographie quantique avec des photons uniques

Disposant à l'Institut d'Optique d'une source de photons uniques compacte, stable et fonctionnant à température ambiante, c'est tout naturellement qu'a été entreprise la construction d'un dispositif de cryptographie quantique reposant sur le protocole BB84.

Le dispositif, schématisé figure 3, est composé de deux montages indépendants, l'un correspondant à Alice, l'autre correspondant à Bob. Chacun est contrôlé par un ordinateur.

Le canal de communication quantique consiste en la transmission de photons polarisés d'Alice vers Bob à l'air libre ; le canal de communication classique utilise le réseau Internet. Les phases de réconciliation et de purification (cf. encadré 2) sont effectuées automatiquement *via* Internet au moyen du programme « QuCrypt », développé par L. Salvail à l'Université de Aarhus (Danemark), installé sur chaque ordinateur.

Alice et Bob

Chez Alice se trouve la source de photons uniques décrite plus haut. Un polariseur intégré à la source assure que tous les photons émis ont la même polarisation. Afin de vérifier que l'on a bien des photons uniques, un miroir amovible permet d'envoyer le flux produit sur un montage de mesure de corrélations de photons, identique à celui décrit dans l'encadré 1. Lorsque le miroir amovible est enlevé, les dis-

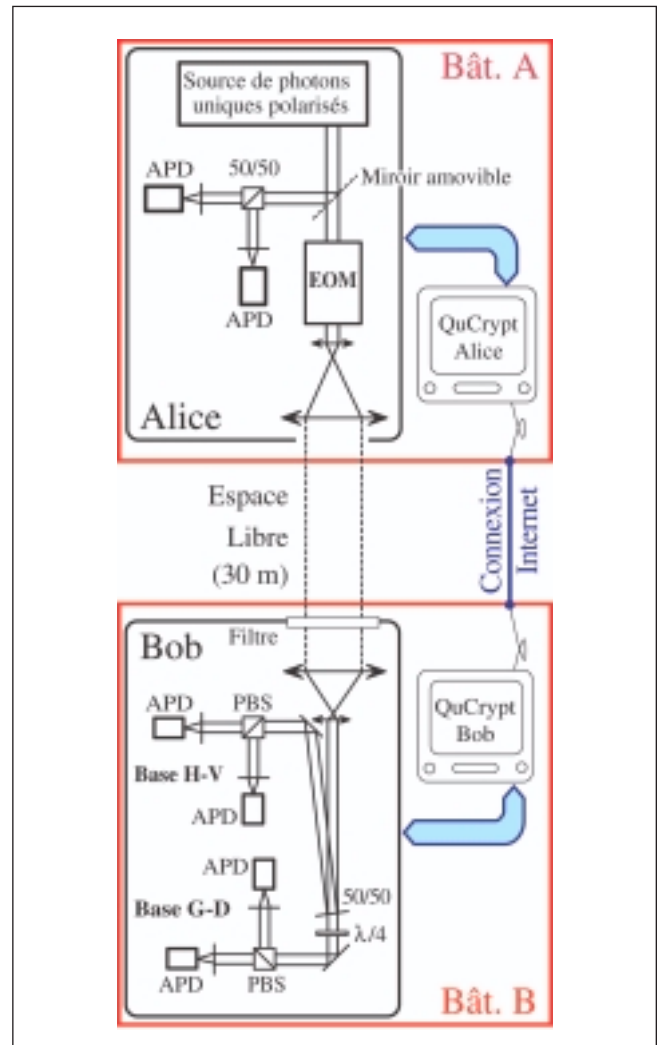


Figure 3 - Montage pour l'expérience de cryptographie quantique avec une source de photons uniques. APD : photodiodes à avalanche en régime de comptage de photons ; PBS : cube séparateur de polarisation ; EOM : modulateur électro-optique ; 50/50 : lame semi-réfléchissante ; $\lambda/4$: lame quart d'onde.

Encadré 2

Protocole de cryptographie quantique BB84

Le protocole BB84 permet à deux protagonistes (Alice et Bob) de construire ensemble une clé de cryptage connue d'eux seuls. Il repose sur le codage par Alice et le décodage par Bob de la polarisation d'une séquence de photons uniques sur quatre états choisis dans deux « bases de polarisation » de la lumière, perpendiculaires au faisceau : dans notre expérience, nous utilisons une base linéaire, correspondant aux polarisations orthogonales Horizontale (H) et Verticale (V), et une base circulaire correspondant aux polarisations orthogonales Droite (D) et Gauche (G). Le protocole se déroule en trois étapes, illustrées par la figure 2. Premièrement, Alice choisit aléatoirement un bit (0 ou 1) pour chaque photon unique de la séquence et elle le code sur la polarisation de ce photon. Il faut pour cela qu'elle choisisse au hasard une base de codage en polarisation (linéaire ou circulaire), puis qu'elle utilise, par exemple, la convention $H=1, V=0$ si elle choisit la base linéaire et $D=1, G=0$ si elle choisit la base circulaire, comme représenté figure 1.

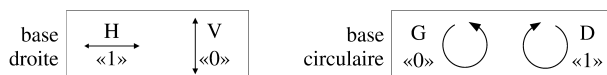


Figure 1 - Bases linéaire et circulaire et bit codés.

Le photon ainsi polarisé est envoyé à Bob par un canal de transmission « quantique », qui peut être simplement une fibre optique ou l'air libre. Pour chaque photon susceptible d'être reçu (idéalement tous, s'il n'y pas de perte) Bob effectue une mesure de polarisation en choisissant aléatoirement la base linéaire ou la base circulaire. Il obtient ainsi, en utilisant toujours la convention de la figure 1, une séquence de bits appelée clé brute, qui diffère de celle envoyée par Alice, parce que sa base de mesure n'est pas toujours celle choisie par Alice, mais aussi simplement à cause d'une erreur de transmission.

Lors de la seconde étape, appelée réconciliation, Alice et Bob se communiquent publiquement leurs choix de base et excluent tous les bits de la séquence pour lesquels les polarisations des photons n'ont pas été codées et mesurées dans les mêmes bases. Il ne reste donc dans cette clé filtrée que les erreurs de mesure (ou de codage) : ici un « 0 » dans la figure 2.

Dans la troisième étape, dite de purification, Alice et Bob estiment le taux d'erreur dans leur clé en comparant publiquement une faible fraction de leurs séquences respectives, qui est donc sacrifiée. Cette évaluation des erreurs est fondamentale, car elle renseigne Alice et Bob sur l'information dont a pu s'emparer un espion éventuel, Eve. Par prudence, toutes les erreurs sont attribuées à Eve, dont les moyens techniques ne sont limités en principe que par les lois de la physique. La purification effectuée ensuite est une opération purement algorithmique. Tout d'abord, Alice et Bob corrigent les erreurs encore pré-

sentes : lorsque le taux d'erreur est assez bas, des algorithmes de correction d'erreur permettent de produire efficacement des clés parfaitement identiques chez Bob et Alice. Ensuite, ils réalisent une amplification de confidentialité, qui réduit la taille de la clé, mais qui « brouille » toute connaissance résiduelle qu'Eve pourrait avoir de la clé finale. Pour que cet algorithme fonctionne, il faut qu'ils aient une évaluation de la quantité d'information connue d'Eve. C'est précisément ce qui a été obtenu lors de l'étape précédente : il existe un lien quantitatif entre l'information acquise par Eve et le taux d'erreur mesuré par Bob.

À la fin de toutes ces opérations, Alice et Bob partagent donc une clé totalement secrète, qui sera de taille non nulle à condition que le taux d'erreur initial évalué par Alice et Bob ne soit pas trop élevé (en pratique inférieur à 10 %).

Si les photons utilisés dans le protocole ne sont pas uniques, comme c'est le cas avec des impulsions atténuées, Eve peut, en théorie, prélever les photons surnuméraires pour gagner de l'information sans être repérée. L'étape de purification tient compte de cette possibilité et inclut dans l'évaluation de la quantité d'information maximale dont peut disposer Eve la probabilité d'avoir plus d'un photon. Plus cette probabilité est grande et plus il faudra réduire la taille de la clé pour garantir la sécurité. On voit donc là tout l'intérêt d'avoir des sources de photons uniques : à grande distance, lorsque les pertes deviennent importantes, une source de photons uniques permet encore d'extraire une clé de taille non nulle là où des impulsions atténuées ne le permettent plus (cf. figure 4 du corps du texte).

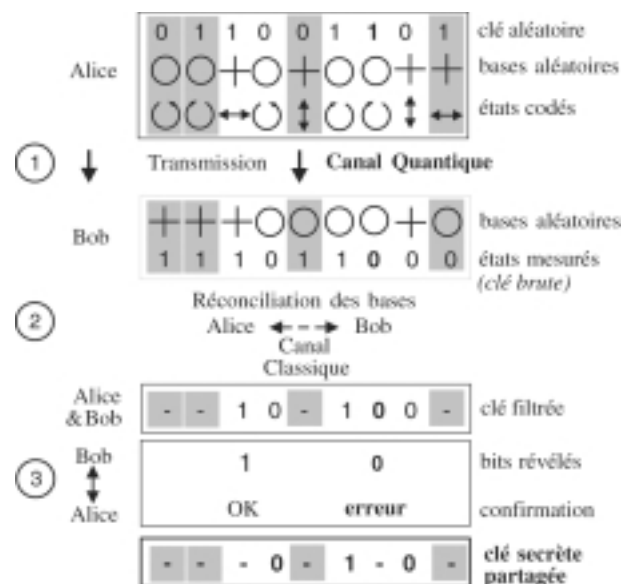


Figure 2 - Partage d'une clé secrète.

positifs d'Alice et de Bob permettent de réaliser le protocole BB84 décrit dans l'encadré 2. Chaque photon unique polarisé traverse un modulateur électro-optique qui permet, par l'application d'une tension choisie par Alice, de transformer sa polarisation en l'une quelconque des quatre polarisations du protocole BB84. Le photon est ensuite transmis à Bob au moyen d'un système afocal grossissant qui permet de réduire la divergence du faisceau.

L'électronique de contrôle d'Alice permet d'envoyer des séquences durant 0,2 s, correspondant à un million d'impulsions d'excitation et, pour chacune de ces impulsions, à un état aléatoire du modulateur électro-optique, mémorisé dans l'ordinateur d'Alice. Seul un petit nombre de ces impulsions correspond effectivement à l'émission d'un photon unique polarisé vers Bob : une partie est perdue dans la source elle-même au niveau de la collection par l'objectif de microscope, une autre partie est perdue lors de la polarisation des photons uniques et quelques photons sont perdus ensuite à cause des facteurs de transmission de divers éléments optiques. Finalement, environ 25 000 photons sont réellement envoyés vers Bob.

Chez Bob, situé à 30 mètres d'Alice et dans un autre bâtiment, un filtre optique passe-bande centré sur la longueur d'onde des photons uniques permet d'éliminer une grande partie de la lumière ambiante. Cela est suffisant pour faire fonctionner le dispositif en extérieur de nuit, en présence d'éclairage public. Un dispositif afocal identique à celui d'Alice collecte les photons uniques et les dirige vers une lame semi-réfléchissante. Cette lame envoie chaque photon vers l'un ou l'autre des deux systèmes de lecture de l'information correspondant soit à la base linéaire, soit à la base circulaire. C'est ainsi que Bob choisit aléatoirement une base de décodage pour chaque photon. Pour chacune des deux bases, un séparateur de polarisation et deux photodiodes à avalanche identiques à celles se trouvant chez Alice permettent de mesurer l'état de polarisation du photon reçu. Un système d'acquisition électronique permet de stocker les résultats de ces mesures dans l'ordinateur de Bob. A cause des pertes optiques et de l'efficacité quantique des détecteurs (environ 60 %), seulement 30 % des photons envoyés sont ainsi mesurés par Bob. Ces opérations constituent la première étape du protocole BB84 tel qu'il est décrit dans l'encadré 2. Elles donnent lieu à une clé brute d'environ 7500 bits pour une séquence d'une durée de 0,2 s.

Performances

La réconciliation conduit à une clé filtrée d'environ 3700 bits. En pratique, plusieurs séquences sont échangées. Certaines sont utilisées pour calibrer le taux d'erreur dont la valeur était inférieure à 2 % lors de nos expériences. On peut alors procéder à la phase mathématique de purification (correction des erreurs et amplification de confidentialité). A la fin de cette phase, la clé secrète purifiée contient environ 3000 bits par séquence, soit un taux de transmission de clé partagée de l'ordre de 15 kbits/s sur le canal quantique.

Finalement, l'intérêt de l'utilisation d'une source à photons uniques est illustré par la figure 4. Elle représente le taux de bits secrets en fonction de pertes par atténuation introduites sur la ligne de transmission afin de simuler une propagation à grande distance. On constate qu'une source d'impulsions atténuées ne permet plus de transmettre une clé en présence d'une atténuation de 12 dB, qui correspond à une perte de 93.7 % simulant la propagation sur une longue distance, alors que ceci est encore possible avec notre source de photons uniques.

Notons que dans le cas de la source d'impulsions atténuées le nombre de photons moyen par impulsion $\langle n \rangle$ est facilement contrôlé expérimentalement. Ce nombre peut ainsi être optimisé pour chaque valeur de l'atténuation afin de produire le taux de bit secrets le plus élevé compatible avec les contraintes de sécurité que nous nous fixons (courbe en tirets noirs sur la figure 4). Malgré cette optimisation, la source de photon unique présente toujours un avantage sur la source d'impulsions atténuées lorsque l'atténuation ajoutée sur la ligne est suffisamment grande.

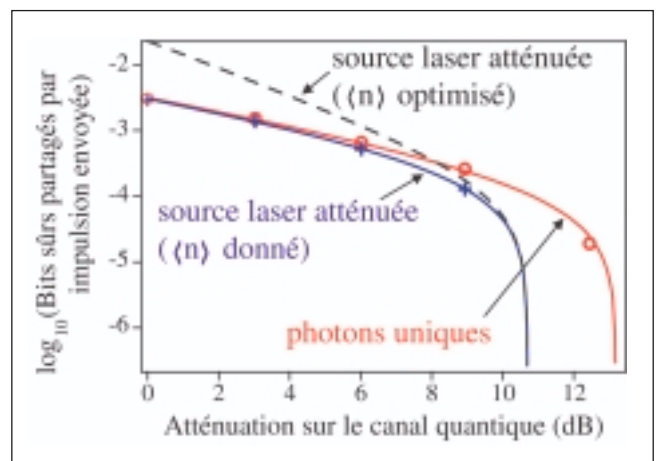


Figure 4 – Comparaison des performances d'un système de distribution de clé utilisant soit des photons uniques, soit des impulsions atténuées.

Perspectives

Notre dispositif a clairement permis de démontrer, pour la première fois, la faisabilité d'un dispositif de cryptographie quantique utilisant des photons uniques et reposant sur le protocole BB84. Depuis, une autre expérience a été réalisée à l'université de Stanford, en utilisant une source cryogénique basée sur l'émission d'îlots quantiques semi-conducteurs. Notre prototype a été capable de fonctionner de nuit et à l'air libre. La distance sur laquelle il peut fonctionner n'est pas limitée à 30 mètres : nous avons simulé, par des atténuations sur le canal quantique, un fonctionnement sur des distances pouvant atteindre plus de 300 km verticalement, en vue d'une transmission vers un satellite. L'augmentation de cette distance limite passe par l'amélioration des qualités de la source de photons uniques : efficacité de

collection des photons uniques, directivité, affinement du spectre d'émission (qui nous permettra de mieux isoler spectralement la source de la lumière ambiante), taux de photons émis deux par deux réduit. Des études continuent d'être menées dans ce sens à l'ENS de Cachan.

L'utilisation de sources de lumière quantique n'en est qu'à ses débuts. A l'Institut d'Optique, des systèmes de

cryptographie quantique par variables continues sont en développement : au lieu d'utiliser des photons uniques et des bases de polarisation, ces systèmes utilisent des impulsions à faible nombre de photons et l'information est codée dans l'amplitude et la phase du champ lumineux. Ces dispositifs semblent très prometteurs et intéressent déjà certains acteurs du monde industriel.

Pour en savoir plus

BEVERATOS (A.), BROURI (R.), GACON (T.), VILLING (A.), POIZAT (J.-P.) et GRANGIER (P.), « Phys. Rev. Lett. », 89, 2002, p. 187901.

ALLÉAUME (R.), TREUSSART (F.), MESSIN (G.), ROCH (J.-F.), DUMEIGE (Y.), BEVERATOS (A.), BROURI (R.), POIZAT (J.-P.) et GRANGIER (P.), « New Journal of Physics », 6, 2004, p. 92.

GISIN (N.), RIBORDY (G.), TITTEL (W.) et ZBINDEN (H.), « Rev. Mod. Phys. », 74, 2002, p. 145.

Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination

Y. Dumeige^a, F. Treussart^{a,*}, R. Alléaume^a, T. Gacoin^b, J.-F. Roch^a, P. Grangier^c

^a *Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, UMR 8537 du CNRS, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan cedex, France*

^b *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France*

^c *Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, UMR 8501 du CNRS, BP 147, 91403 Orsay cedex, France*

Received 21 October 2003; received in revised form 6 January 2004; accepted 6 January 2004

Abstract

Diamond nanocrystals deposited on a dielectric mirror at the focus of a microscope objective have been illuminated by femtosecond laser pulses. We have observed the photo-creation of color centers, under peak power corresponding to an intensity of about 50 GW/cm². In a nanocrystal initially containing a single Nitrogen Vacancy (NV) center, femtosecond illumination resulted in the transformation of this center into another one with different spectral features. These features are tentatively attributed to the neutral form NV⁰. This irreversible transformation goes together with the photocreation of other unstable color centers at the laser focus. Such behavior under femtosecond laser illumination place some limitations on the use of sub-picosecond pulses to trigger single photon emission from a single NV center in diamond nanocrystal.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 03.67.Dd; 78.67.Bf; 79.20.Ds

Keywords: Diamond; Nanocrystals; Color centers; Single fluorescent emitter; Femtosecond laser

1. Introduction

Reliable and efficient sources of single photons are desirable for both the study of quantum properties of light [1] and for applications in quantum cryptography [2]. For systems operating in the photon counting regime, triggered single photons are indeed required for a fully secure

quantum key distribution protocol [3,4]. Single photon sources are also basic tools in proposed “linear” quantum computation methods [5].

The growing interest for such single photon sources has lead to the experimental realizations of various schemes, based upon the controlled excitation of a single atom, molecule or quantum dot [6–11]. One of the most simple and efficient setups relied on the excitation of a single dye molecule, embedded either in an organic crystal [7] or in a polymer thin film [8]. However, the performance of these molecular systems is strongly limited by photobleaching. An interesting

*Corresponding author. Tel.: +33-1-47407555; fax: +33-147402465.

E-mail address: francois.treussart@physique.ens-cachan.fr (F. Treussart).

alternative is thus to use Nitrogen-Vacancy (NV) color centers in diamond [12], which can be generated by focused electron as well as focused ion beams [13,14]. Color centers were also generated in LiF by focused electron beam [34] and focused X-rays [35] with micron and sub-micron resolution.

Recent experiments have shown that single centers share many similarities with single fluorescent molecules, along with the advantages of excellent photostability at room temperature and fluorescence quantum yield close to unity [15–17]. For such emitters in bulk diamond crystals, the efficiency of the single photon collection was limited by the high index of refraction of diamond ($n_d = 2.4$ at $\lambda = 532$ nm). This difficulty can however be circumvented by using diamond nanocrystals with sub-wavelength size. In such nanostructures, the NV color center can be considered as a point-like source emitting in air [18], paving the way to the realization of an efficient single photon source at the heart of a complete quantum cryptography testbed [3]. In this system, the overall single photon production-collection-detection efficiency was about 1%, a figure already improved by placing the nanocrystal on top of a highly reflecting mirror [19].

How such emitters can produce single photons on demand is based upon a simple scheme. A short pulse of green light (for instance at 532 nm) pumps the system from its ground to its excited state, from which it then decays by spontaneous emission. As long as a single emitter is addressed, this process results in the emission of a single photon state with specific quantum features. As shown in Ref. [20], the probability of producing a pure single photon state approaches unity as the excitation pulse width is much shorter than the excited state lifetime, which is ≈ 20 – 25 ns for a single NV center in diamond nanocrystals [18]. In the present work we have therefore studied the excitation of a single NV color center in diamond nanocrystal in the regime of femtosecond pulses, while in the experiments reported in Refs. [3,18], the duration of the excitation pulse was about 0.8 ns.

In Section 2, we describe the experimental setup used to address single emitters and measure their

fluorescence spectra. Section 3 deals with the identification of negatively charged NV^- single color centers using CW excitation. In Section 4, the influence of femtosecond pulses is investigated. We show that the NV^- center converts to a neutral NV^0 center. This behavior is also associated to the photo-creation of other color centers in the nanocrystals. Finally, Section 5 is devoted to the discussion and conclusion.

2. Experimental setup and sample description

The color centers studied in this work correspond to a single nitrogen vacancy substitution in the diamond nanocrystal [21]. The nanostructured samples are prepared following a procedure described in Ref. [18], starting from type Ib synthetic diamond powder (de Beers, Netherland). The nanocrystals (about 90 nm mean diameter) are held by a 30 nm thick polymer layer (Polyvinylpyrrolidone, 1% weight in propanol) which is spin coated on a dielectric mirror resulting in a concentration of about one nanocrystal per $10 \mu\text{m}^2$. The back reflecting mirror (maximum reflectivity centered at 700 nm, reflectivity of about 30% in the range 500–570 nm) enhances the light collection efficiency.

Fig. 1 is a schematic of the confocal optical microscope [22] used to study the fluorescence of a single NV center. The 514.5 nm light from a CW argon-ion laser is focused on the sample through a long working distance microscope objective yielding a spot size of about $1 \mu\text{m}$ FWHM. The same lens also collects the fluorescence from NV centers, the detection volume being defined by a pinhole. The collected light passes through a dichroic mirror and optical filters are used to remove any residual excitation light. The fluorescence light intensity is divided equally into a first beam for spectral analysis by a spectrograph¹ and a second beam for measuring the photon statistics using

¹The spectrograph is composed by a 1200 lines/mm grating and a cooled CCD array (Andor Technology, Belfast). Note that all spectra shown in this article were not corrected from the spectral response of the CCD array, since it is nearly flat within the range of wavelength of interest.

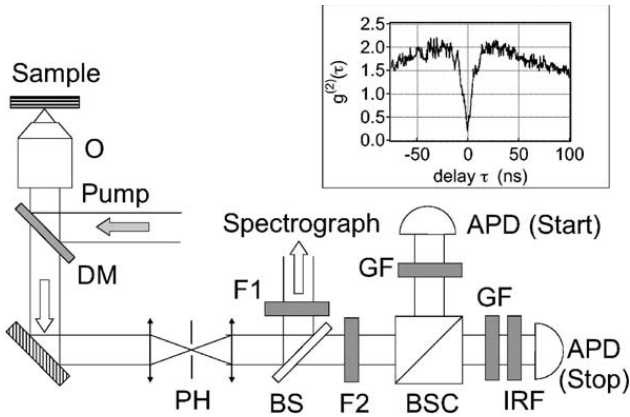


Fig. 1. Scheme of the setup used to study the fluorescence from a single NV color center in diamond. O: microscope objective ($\times 40$, $\text{NA} = 0.60$); PH: pinhole of $50 \mu\text{m}$ of diameter; BS: beam splitter plate; F1: glass filter (Schott OG550) transmitting $\lambda > 550 \text{ nm}$; F2: interference filter transmitting $\lambda > 580 \text{ nm}$ and removing the remaining light at the pump wavelength; BSC: non-polarizing beam-splitter cube; GFs: glass filters (Schott KG4) suppressing crosstalk between the APDs [16]; IRF: interference filter suppressing near infrared light at $\lambda > 740 \text{ nm}$; APDs: Silicon avalanche photodiodes in photon counting regime. Inset: Second-order intensity autocorrelation function $g^{(2)}(\tau)$ of the emitted photons, under CW excitation by an argon ion laser at $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ($P_{\text{ex}} = 11.5 \text{ mW}$). The curve shows a 30 min record of the time delays τ between two consecutively detected photons on the Start-Stop apparatus. The dip at $\tau = 0$ (antibunching) gives evidence for single emitter fluorescence, while $g^{(2)} = 1$ corresponds to the shotnoise limit (poissonian photon distribution). For time delays longer than a few tens of nanoseconds, $g^{(2)} > 1$. This bunching behavior comes from intermittency in the light emitted, due to shelving in a dark level [15].

standard Hanbury Brown and Twiss (HBT) coincidence setup [23]. This measurement allows us to discriminate the emission of a single color center from the fluorescence of a small number of emitters.

Pulsed excitation is achieved with a frequency doubled titanium-sapphire (Ti:Sa) laser, with a central wavelength at 500 nm , 150 fs pulse duration, and 8.2 MHz repetition rate. Considering the spot size at the focus of the microscope objective, the maximum energy per pulse is about 55 pJ , a value close to the saturation level for the emission of the NV center [3]. Such pulse energy insures single photon emission for each excitation pulse and corresponds to a peak intensity of $\approx 45 \text{ GW/cm}^2$.

3. Identification of a single NV^- color center emission

To identify well isolated fluorescent emitters, we first raster scan the sample using CW excitation. For each fluorescent spot, the unicity of the emitter is then checked by the observation of antibunching in the fluorescent light intensity. Since after the emission of a first photon, it takes a finite time for a single emitter to be excited again and then spontaneously emits a second photon, the antibunching effect appears as a dip around zero delay $\tau = 0$ in the normalized intensity autocorrelation function

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (1)$$

The HBT detection setup allows one to record the histogram of time delays between two consecutively detected photons on each APD. Considering our detection efficiency of a few percents, this histogram is a very good approximation of the intensity autocorrelation function $g^{(2)}$ [24]. Inset of Fig. 1 shows a typical $g^{(2)}(\tau)$ measurement for a single color center. The value of 0.20 reached by $g^{(2)}(0)$ compared to 1 is a clear evidence of the unicity of the emitter.²

Fig. 2 shows the fluorescence spectrum for the same single emitter than the one of the inset of Fig. 1. The peaks are readily interpreted in terms of those of a negatively charged NV^- color center [16] with a zero phonon line (ZPL) around 637 nm . One can also identify two other peaks in this spectrum, which corresponds to one-phonon (R1) and two-phonon (R2) Raman scattering. From their measured wavelength (559 and 607 nm respectively for R1 and R2, at the excitation wavelength 514.5 nm), a Raman shift of 1480 cm^{-1} can be inferred. This value is larger than the Raman shift of 1335 cm^{-1} measured in bulk diamond [21]. The difference is tentatively

² Measurements of $g^{(2)}(\tau)$ are corrected for the background light measured in the vicinity of the nanocrystal [15]. In the case of the inset of Fig. 1, the signal over background ratio was of the order of 9 . Even with this correction, $g^{(2)}(0)$ is slightly positive due to the remaining background light coming from the nanocrystal itself (like for instance Raman scattering). Contribution of this poissonian residual light remains uncorrected.

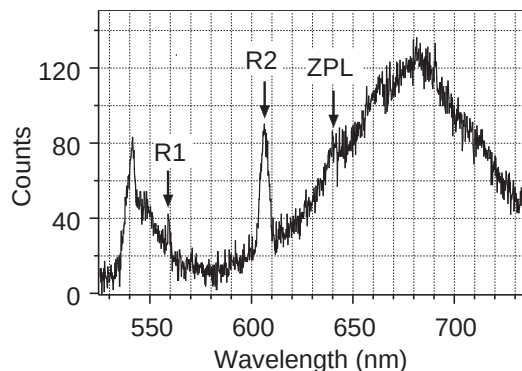


Fig. 2. Fluorescence spectrum of the single emitter corresponding to antibunching curve shown in inset of Fig. 1 (20 min integration time, 10 mW CW excitation power at 514.5 nm). The spectrum shows the main features of a NV^- color center, characterized by a ZPL at ≈ 637 nm and Raman scattering lines (R1 and R2) of the diamond matrix. The sharp peak below 550 nm that should be removed by the filter F1 (see Fig. 1), indeed corresponds to stray 514.5 nm light in the spectrograph. This parasitic effect disappears when the pumping wavelength is set at 500 nm (see Fig. 3(b)).

attributed to modifications of the crystalline structure in the nanocrystal compared to bulk diamond.

4. Femtosecond illumination and creation of NV^0 color centers

Single NV^- color centers, first identified by CW excitation, were then illuminated by femtosecond laser pulses at 500 nm. Fig. 3(a) shows a temporal record of the fluorescence intensity, the emitter corresponding to the one associated to Figs. 1 and 2 insets.

During the first 100 s of illumination the fluorescence intensity remains approximately constant, its level I_0 being consistent with the fluorescence from a single emitter. The counting rate $I(t)$ then slowly increases and soon reaches a maximum value more than five times larger than I_0 . It finally decreases to a value of about $(2 - 3) \times I_0$. Fig. 3(b) shows a simultaneous record of the fluorescence spectrum. The femtosecond illumination ended in a significant blue shift of the maximum emission wavelength (630 nm compared to 680 nm for the initial NV^- center).

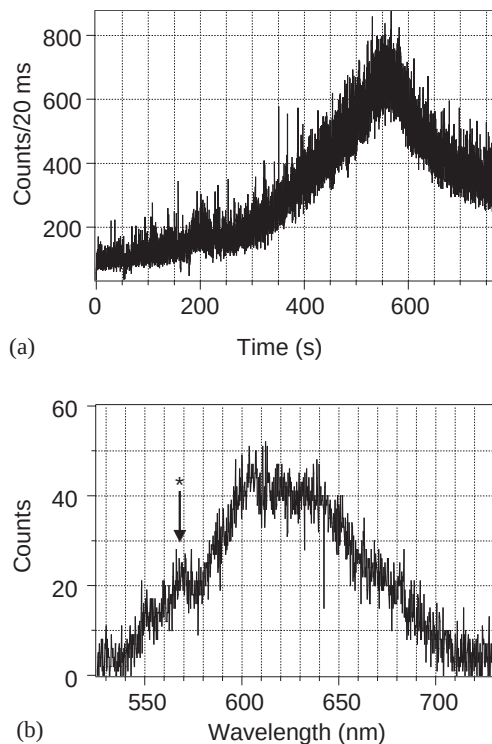


Fig. 3. (a) Evolution of the fluorescence intensity under femtosecond illumination, for an initial single NV^- color center. The excitation pulse energy is about 55 pJ. (b) Simultaneous record of the fluorescence spectrum (integration time 20 min). The star * indicates the sharp feature around ≈ 570 nm attributed to the ZPL of NV^0 color centers.

We then came back to a CW excitation of the same nanocrystal. The intensity autocorrelation function $g^{(2)}(\tau)$ recorded right *after* the femtosecond illumination, now exhibits a smaller antibunching dip than *before*, like the one shown on the inset of Fig. 4(a). This is evidence that, after femtosecond illumination, new centers have been created. Note that a mean number of emitters $\bar{n}$ can be defined by $\bar{n} = 1/d$, where d is the depth of the antibunching dip normalized to the shotnoise level [25]. In the whole set of nanocrystals studied we then infer a number of one to two centers created. Such results are in agreement with the level of fluorescence intensity observed at the end of the femtosecond illumination time trace as shown in Fig. 3(a).

A confirmation of multi-centers emission is also given by the record of the fluorescence intensity under CW excitation, displayed in Fig. 4(a). This record shows intermittency in the fluorescence

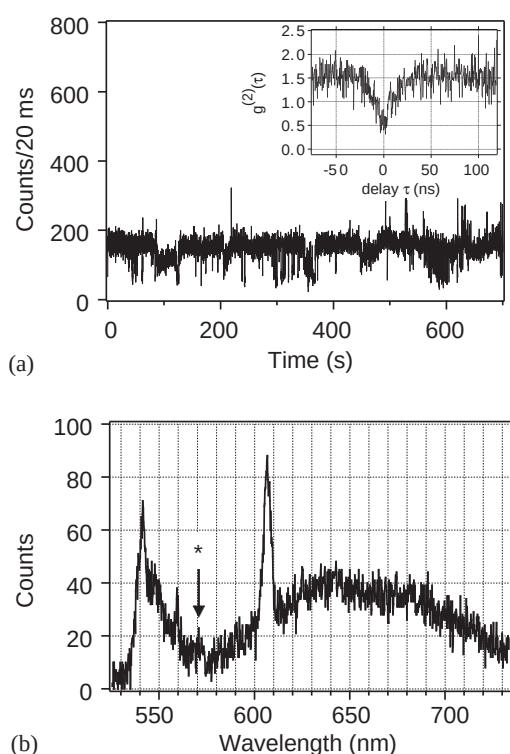


Fig. 4. (a) Record of the fluorescence intensity, right after femtosecond laser illumination and for a CW pump power of 11 mW. *Inset*: Simultaneous record of the fluorescence auto-correlation function $g^{(2)}$ from the center. The antibunching dip represents about 50% of the shotnoise level, meaning that there are ≈ 2 emitting centers, one of them exhibiting intermittency in its fluorescence. Spikes appearing in the record of the fluorescence intensity are also evidence of the presence, in the same nanocrystal, of other highly unstable emitting centers. (b) Corresponding fluorescence spectrum (20 min integration time, with CW excitation at 514.5 nm).

between two different intensity levels. This blinking behavior is similar to the one observed in semiconductor quantum dots like CdSe nanocrystals [26]. It is also responsible for the large intensity fluctuations observed in the fluorescence signal of Fig. 3(a), under femtosecond illumination. The lowest intensity value (about 50 counts/20 ms) in Fig. 4(a) being higher than the background level (15–20 counts/20 ms), this time evolution can therefore be interpreted as the fluorescence of two emitters in the same diamond nanocrystal, one among them at least exhibiting the photoblinking behavior of an unstable single emitter. The presence of two emitters in this nanocrystal after femtosecond illumination, is

furthermore confirmed by the fraction of antibunching in the $g^{(2)}$ record (inset of Fig. 4(a)). Not all nanocrystals exhibit such behavior. For most of the nanocrystals studied, the blinking centers created by femtosecond laser illumination, disappear within a few minutes under a novel CW illumination, giving back a single fluorescent emitter in the nanocrystal. In the case of the nanocrystal shown in Fig. 4(a), the additional blinking center was much more stable than usual.

Fig. 4(b) shows the associated fluorescence spectrum of the same nanocrystal under CW illumination. Similarly to the case of pulsed excitation, the wavelength corresponding to the maximum of the fluorescence intensity is blue-shifted compared to the emission of the NV^- center. Since the faint peak centered in 570 nm (see * on Fig. 3(b) and Fig. 4(b)) for both excitation regimes can be attributed to the ZPL of neutral NV^0 color center [27], a possible explanation for these observations is that the very high peak intensity of the focused femtosecond pulsed irradiation results in an ionization of the NV^- center into NV^0 , which exhibits a different fluorescence spectrum.³ Note that in Ref. [14] similar effects of irreversible conversion of NV^- center into neutral NV^0 centers at high irradiation dose have also been reported.

Let us point out that the high intensities reachable with femtosecond pulsed excitation (corresponding to values higher than 50 MW/cm^2) are known to induce optical damage in some nonlinear crystals like KTiOPO_4 (KTP) [28,29], leading to the formation of *gray tracks* which exhibit strong photoluminescence. The latter is attributed to transitions of Ti^{3+} ions, which are produced by ionization due to femtosecond laser pulses illumination. Photocreation of color defects in amorphous materials like silica and glasses under femtosecond illumination has also been reported [30]. This effect is attributed to

³ The behavior as a function of light intensity could not be tested quantitatively, due to a rather low fluorescence signal from a single center relative to the dark counts level of the detectors. This prevented us to decrease the energy per pulse by more than a factor of 4. Within this range of variation of excitation energy, the observed fluorescence spectrum modifications were all the same.

multi-photon processes and energy transfer to the lattice, leading to local structural changes. Since it can induce local modifications of index of refraction [31], it is widely studied in order to elaborate new types of optical waveguides structures [32,33]. However, the typical energy per pulse (about a few μJ with pulse duration ≈ 150 fs), responsible for such color defects photo-creation is about five orders of magnitude higher than the one typically used in the present work. We therefore believe that our observations are more closely linked to an ionization process similar to those leading to the formation of gray tracks in nonlinear inorganic crystals.

After a dozen of hours without illumination, the color centers photo-created by femtosecond illumination finally disappeared. We could then recover the observation of antibunching, but associated to the same blue-shifted, fluorescence spectra than the one shown in Fig. 4(b). This is evidence that the NV^0 centers created from photoionization of the NV^- color center are reasonably stable. We also observed that a similar recovery of unicity of the emitter could be achieved much faster, provided a 30 min illumination period by CW laser light right after the pulsed irradiation.

5. Conclusion

In conclusion, we observed that femtosecond pulsed illumination of a single color center in a diamond nanocrystal leads to the creation of one to two additional unstable color centers inside this nanocrystal, in the vicinity of the single center initially addressed.

We also showed that this phenomena is associated with an irreversible modification of the fluorescence spectrum of the emitter. The recorded spectra gave evidence for an ionization of the initial NV^- color center into its NV^0 neutral form. The study of such photoinduced transformations, either in the femtosecond or in the sub-nanosecond pulsed excitation regime is of crucial importance in the view of using NV color centers in diamond nanocrystals as a practical and efficient source of single photon pulses.

Acknowledgements

This work was partially supported by an “ACI-Jeune chercheur” grant from Ministère de la Recherche, France. The authors are very grateful to Alexios Beveratos, Gaétan Messin, Rosa Brouri and Jean-Philippe Poizat for fruitful discussions.

References

- [1] P. Grangier, G. Roger, A. Aspect, *Europhys. Lett.* 1 (1986) 173.
- [2] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 145.
- [3] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 187901.
- [4] E. Waks, K. Inoue, C. Santori, D. Fattal, J. Vučković, G.S. Solomon, Y. Yamamoto, *Nature* 420 (2002) 762.
- [5] E. Knill, R. Laflamme, G.J. Millburn, *Nature* 409 (2001) 46.
- [6] A. Kuhn, M. Hennrich, G. Rempe, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 067901.
- [7] B. Lounis, W.E. Moerner, *Nature* 407 (2000) 491.
- [8] F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, L.T. Xiao, J.-M. Courty, J.-F. Roch, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 093601.
- [9] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, *Science* 290 (2000) 2282.
- [10] E. Moreau, I. Robert, J.M. Gérard, I. Abram, L. Manin, V. Thierry-Mieg, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2865.
- [11] M. Pelton, C. Santori, J. Vučković, B. Zhang, G.S. Solomon, J. Plant, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 233602.
- [12] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. Von Borzyskowsky, *Science* 276 (1997) 2012.
- [13] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, B. Khler, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3096.
- [14] J. Martin, W. Grebner, W. Sigle, R. Wannemacher, *J. Lumin.* 83 (1999) 493.
- [15] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, P. Grangier, *Opt. Lett.* 25 (2000) 1294.
- [16] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 290.
- [17] A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat, P. Grangier, *QCM&C 3 Proceedings*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2000; see also arXiv:quant-ph/0010044.
- [18] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. A* 64 (2001) 061802.
- [19] C. Begon, H. Rigneault, P. Jonsson J.G. Rarity, *Single Mol.* 1 (2000) 207.

- [20] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. A* 62 (2000) 063817.
- [21] A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond*, A Data Handbook, Springer, Berlin, 2000.
- [22] F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman, J.-F. Roch, *Opt. Lett.* 26 (2001) 1504.
- [23] L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [24] S. Reynaud, *Ann. Phys. Fr.* 8 (1983) 315.
- [25] H.J. Kimble, M. Dagenais, L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 691.
- [26] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 120601.
- [27] K. Yakubovskii, G.J. Adriaenssens, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10174.
- [28] B. Boulanger, M.M. Fejer, R. Blachman, P.F. Bordui, *Appl. Phys. Lett.* 6 (1995) 2401.
- [29] A. Deepthy, M.N. Satyanarayan, K.S.R.K. Rao, H.L. Bhat, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 8332.
- [30] J.W. Chan, T.R. Huser, S.H. Risbud, J.S. Hayden, D.M. Krol, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2371.
- [31] B. Poumellec, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, *Opt. Express* 11 (2003) 1070.
- [32] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, *Opt. Lett.* 21 (1996) 1729.
- [33] A.M. Streltsov, N.F. Borelli, *Opt. Lett.* 26 (2001) 42.
- [34] J. Martin, L. Bischoff, R. Wannemacher, *Opt. Commun.* 188 (2001) 119.
- [35] R. Larciprete, L. Gregoratti, M. Danailov, R.M. Montereali, F. Bonfigli, M. Kiskinova, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3862.

Annexe B

Reproductions de documents pédagogiques

☐ “Étude d’un film de LANGMUIR à la surface de l’eau”

Sujet de Travaux Pratiques au *Concours d’entrée aux ENS, section PC (2003)*

☐ “Étude d’un film noir de savon”

Énoncé de Travaux Pratiques donné en novembre 2003 en Licence (formation *Phytem*, ENS Cachan et Université Paris 6)

Tension superficielle et film monomoléculaire

Cette manipulation a pour objet la réalisation d'un film monomoléculaire "solide" à la surface d'un bain d'eau, et l'estimation de la taille d'une molécule.

Préliminaires: Forces s'exerçant sur un solide partiellement immergé

- 1) Lorsque le solide est totalement immergé, quelles sont les forces auxquelles il est soumis ? Donner leurs expressions en fonction des caractéristiques physiques du solide.
- 2) Vérifier expérimentalement à l'aide de la balance, la valeur de ces forces, pour le cylindre creux qui vous est fourni.
- 3) Retirer le cylindre suspendu progressivement du liquide. Observer et dessiner l'interface liquide-solide pour différentes hauteurs du cylindre relativement à la surface de liquide.
- 4) La surface du liquide exerce une force sur le cylindre que l'on appelle force de *tension superficielle*. Cette force est tangente à l'interface *liquide-air*.
- 5) On admet que la force de tension superficielle s'exprime $F_s = \gamma L$, où L est la longueur de l'interface liquide-solide, et γ la constante de *tension superficielle* propre à l'interface liquide-air. Déduire de la mesure précédente la valeur de γ .

Film monomoléculaire de molécules amphiphiles

Afin d'éviter toute "contamination" du matériel, vous commencerez par bien vous laver les mains.

La présence d'un "petit nombre" de molécules à la surface de l'eau abaisse beaucoup sa tension superficielle. Ces molécules sont ainsi appelées des *tensio-actifs*. Rendant l'eau "plus mouillante", elles sont utilisées dans les lessives et les savons.

La molécule. L'acide stéarique (voir structure ci-contre) est le tensio-actif choisi pour notre expérience.

Vous disposez d'une solution de cette molécule dans *un solvant non miscible à l'eau*. La concentration de cette solution est $c = 10^{-3}$ mol/l.

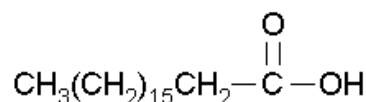


FIG. 1 Acide stéarique

La molécule d'acide stéarique est amphiphile. Lorsqu'on épand la solution préparée à la surface de l'eau, la molécule reste à la surface et s'organise de telle sorte que le groupement acide hydrophile soit la partie en contact avec l'eau, la longue chaîne carbonée hydrophobe étant la plus éloignée de la surface de l'eau.

Le capteur de tension superficielle. Il s'agit d'une "balance d'arrachement" qui mesure la force s'exerçant sur un morceau de papier trempant à peine dans l'eau. Le capteur fournit une tension électrique U reliée *linéairement* à la tension superficielle

$$U = a\gamma + b \quad (1)$$

Remplissage de la cuve et nettoyage de la surface de l'eau. Placer la barrière en téflon loin du capteur. Remplir la cuve à ras-bord, avec de l'eau désionisée. Déplacer la barrière vers le capteur. Si vous observez que la tension U diminue, c'est que la surface de l'eau comporte des impuretés. Aspirer ces impuretés le long de la barrière, à l'aide du capillaire relié à la trompe à eau. Compléter en eau. Réouvrir la barrière.

Épandage des molécules.

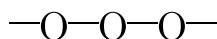
- 6) À l'aide de la microseringue, épandre goutte à goutte, *en prenant bien soin que les gouttes restent en surface*, 20 μ l de la solution d'acide stéarique entre la barrière en téflon et le capteur. Observer l'indication du capteur pendant l'épandage. Que remarquez-vous ?
- 7) Comprimer délicatement le film de molécules pas-à-pas, et mesurer la tension U pour une douzaine des positions de la barrière¹.

¹Si vous souhaitez renouveler l'expérience, pensez à aspirer les molécules restées à la surface de l'eau selon la procédure de nettoyage mentionnée précédemment.

- 8) Tracer $\Delta U(S) \equiv U(\infty) - U(S)$ où S est la surface de l'eau du côté du capteur, et $U(\infty)$ la tension lorsque la barrière est grande ouverte.
- 9) Lorsque le film de molécule est compact ("film solide²") et que l'on continue à le comprimer, il finit par se disloquer (on parle de "collapse" du film). Repérer la surface pour laquelle se produit ce phénomène. En déduire l'aire occupée par une molécule dans le film en phase solide.

Calibration du capteur Un plateau et une masselote de 100 mg se trouvent dans la boîte de pellicule photo.

- 10) Déterminer le coefficient a dans la relation (1).
- 11) Déduire du tracé $\Delta U(S)$, le graphe $\Delta \gamma(S)$, où $\Delta \gamma \equiv \gamma(\infty) - \gamma(S)$ représente la différence entre la tension superficielle $\gamma(\infty)$ lorsque la barrière est grande ouverte et celle $\gamma(S)$ lorsque la surface vaut S . Pour quelle valeur de $\Delta \gamma(S)$ se produit le "collapse" ?



²On appelle ce film monomoléculaire, film de LANGMUIR du nom de son inventeur (1917).

Tension superficielle et film monomoléculaire

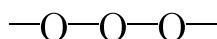
Liste du matériel

Préliminaires: Forces s'exerçant sur un solide partiellement immergé

- balance avec une résolution de 10 mg + pied "Boy" + tiges et noix
- cylindre creux
- cristalliseur
- eau distillée
- réglet ou (mieux) pied à coulisse

Film monomoléculaire de molécules amphiphiles

- cuve en polyéthylène + barrière en téflon muni d'un index + tige de coulissement
- capteur (balance d'arrachement) de marque NIMA + ustensiles (boîte de pellicule photo avec plateau et masselote, pince, papier à suspendre avec crochet en S) + alim ± 12 V + voltmètre numérique.
- solution d'acide stéarique (concentration $c = 10^{-3}$ mol/l, dans une fiole jaugée
- seringue de 50 μ l



Éléments de correction du TP

Préliminaires: Forces s'exerçant sur un solide partiellement immergé

- 1) La *poussée d'Archimède* $\mathbf{P}_A$, le poids $\mathbf{P}$, et la tension du fil qui retient le solide de masse m et de volume V sont les forces qui s'exercent sur lui. $\mathbf{P} = m\mathbf{g}$ et $\mathbf{P}_A = -\rho_{\text{eau}}V\mathbf{g}$, où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau.
- 2) Le cristalliseur rempli d'eau repose sur la balance, elle même posée sur le pied "Boy". On fait la tare. Le cylindre creux suspendu est plongé complètement dans l'eau sans reposer au fond. La balance indique alors la masse d'eau déplacée $\rho_{\text{eau}}V$, d'où l'on tire la mesure de $\mathbf{P}_A$. Par ailleurs, $V = \pi^2/4(\phi_{\text{ext}}^2 - \phi_{\text{int}}^2)h$, avec Dimensions du cylindre: hauteur $h = 24.0$ mm, diamètre extérieur $\phi_{\text{ext}} = 12.0$ mm, diamètre intérieur $\phi_{\text{int}} = 10.3$ mm. On en tire $V = 0.71$ cm³, et une prédiction pour $P_A = 0.71 \times 9.81 = 6.96$ mN.
- 3) L'eau mouille le bord du disque et l'angle de raccordement diminue progressivement pour finir par s'annuler. La masse pesée par la balance diminue, s'annule et devient négative.
- 4) La mesure consiste à mesurer la "masse négative" m_s au moment où l'angle de raccordement est nul. Ici $m_s = -0.42$ g (plus couramment on trouve -0.40 g).
- 5) $L = \pi(\phi_{\text{ext}} + \phi_{\text{int}}) = 70.0$ mm. Force de tension superficielle. $F_s = \gamma L = |m_s|g = N$ d'où $\gamma = 58.9$ mN/m, qui est assez éloigné de la valeur tabulée de 72 mN/m à température ambiante, mais cela provient des tensioactifs qui polluent l'eau très rapidement.

Film monomoléculaire de molécules amphiphiles

- 6) La tension de départ est de l'ordre de 1.48 V. Au moment de l'épandage, U baisse transitoirement à environ 1.40 V, et finit par se restabiliser à 1.48 V, lorsque les molécules sont régulièrement espacées.
- 7) Tableau de mesures ci-dessous (pour 100 μm d'une solution de concentration 4×10^{-4} mol/l épandu !)

position barrière (mm)	tension capteur (V)
110	1.481
100	1.481
90	1.481
80	1.480
75	1.480
70	1.479
65	1.41
60	1.27
55	1.12
50	0.99
45	0.89
40	0.90

8-11) ATTENTION: La courbe présentée Fig.2, a été réalisée en épandant $100\ \mu\text{m}$ d'une solution de concentration $4 \times 10^{-4}\ \text{mol/l}$, sur une surface (dite *sous-phase*) d'eau non acidifiée. On appelle cette courbe une isotherme de compression du film de LANGMUIR. On observe que le "collapse" se produit pour une surface de l'ordre de $45 - 50\ \text{cm}^2$.

Calibration de la balance. On mesure U avec et sans la masselote de $100\ \text{mg}$. La force associée à la différence $\Delta\gamma(S)$, est égale au poids des $100\ \text{mg}$, d'où $a = 18.06\ \text{V.m/N}$. Le collapse se produit pour $S_c \approx 45\ \text{cm}^2$ et $\Delta\gamma_c \approx 35\ \text{mN/m}$.

Aire par molécule. Nous avons épandu $N = 100 \cdot 10^{-6} \times 4 \cdot 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23} \approx 2.4 \times 10^{16}$ molécules. On en tire l'aire par molécule $A \equiv S_c/N \approx 19\ \text{\AA}^2$.

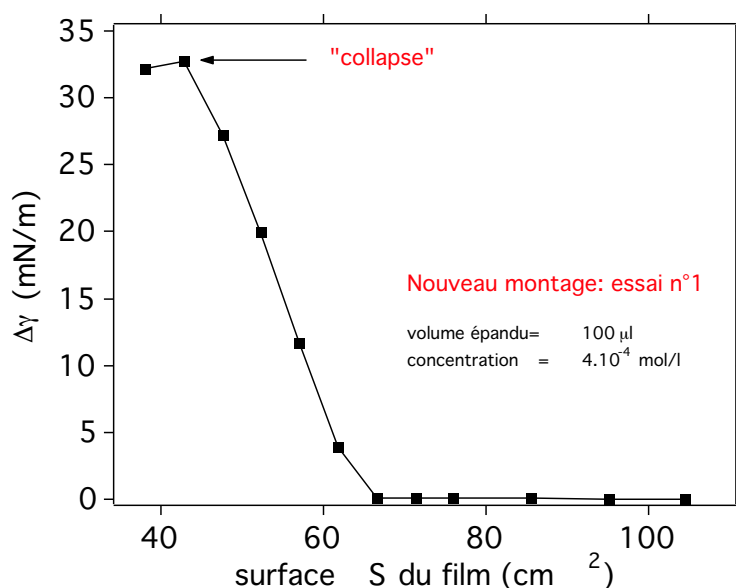
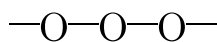


FIG. 2 Isotherme de compression d'un film d'acide stéarique sur une sous-phase d'eau pure (non acidifiée).

Remarque importante. Il est à noter que la valeur de tension superficielle $\Delta\gamma_c$ citée dans la littérature³ pour laquelle se produit le “collapse”, est plutôt de l'ordre de 55 mN/m. Notre mesure en est sensiblement éloignée, mais cela n'affecte pas la mesure de l'aire par molécule car à 35 mN/m, le film est déjà solide. Il est possible que l'écart de notre mesure à la valeur communément admise provienne d'un défaut de propreté de la “cuve”. Autre cause possible: nous n'avons pas acidifié la sous-phase d'eau, ce qui a en général pour effet de stabiliser le film. Des manip. complémentaires sont en cours pour élucider ce petit problème.



³Par exemple *Langmuir-Blodgett films*, G. Roberts, Plenum Press (1990), page 20.

Étude d'un film noir de savon

Cette manipulation a pour objet l'étude de l'amincissement d'un film de savon suspendu horizontalement et la mesure de son épaisseur dans l'état d'équilibre final.

1 Introduction

Pour des raisons à la fois scientifiques et esthétiques, les bulles et les films de savon ont animé plusieurs générations de physiciens depuis les premières études que Hooke et Newton ont menées sur le sujet à la fin du XVIIe siècle. Nous allons ici nous intéresser aux films horizontaux de savon. Dans certaines conditions, ceux-ci peuvent s'amincir et atteindre des épaisseurs bien inférieures à des longueurs d'ondes visibles. Ces films réfléchissent alors très peu de lumière visible et apparaissent noirs à l'œil.

1.1 Molécules amphiphiles

Du fait de la valeur relativement élevée de la tension superficielle de l'eau pure, il est très difficile de réaliser des bulles ou des films d'eau. En revanche l'ajout de molécules dites tensioactives a pour effet d'abaisser la tension superficielle d'une solution aqueuse. Ainsi la création d'une interface air-solution devient moins coûteuse en énergie, et l'on peut obtenir des films ou des bulles stables de toutes tailles. Une des grandes familles de molécules tensioactives est celle des molécules dites amphiphiles à laquelle appartiennent ce que l'on nomme couramment les savons. Ce sont des molécules

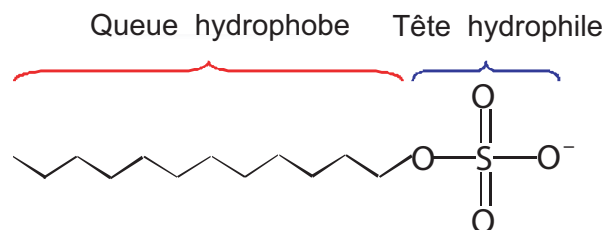


Figure 1: Structure de la molécule de SDS

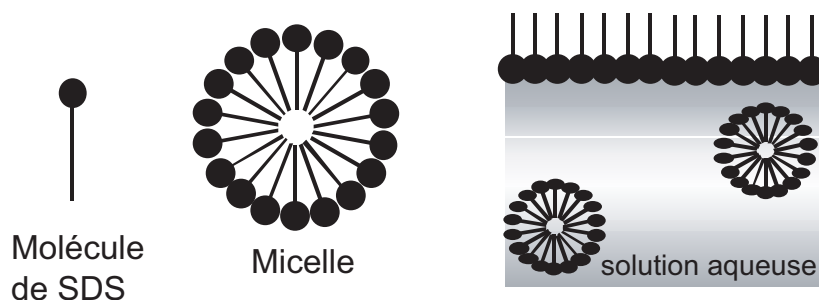


Figure 2: Organisation des molécules de surfactant (ici le SDS) en solution aqueuse.

de masse molaire relativement élevée ($M > 200 \text{ g.mol}^{-1}$). A l'état solide, on les trouve sous forme de sels ioniques souvent associées à des ions K^+ ou Na^+ . Le savon utilisé pour cette manipulation est le *Sodium Dodecyl Sulfate* (ou SDS).

Ces molécules ont la particularité de comporter deux zones distinctes dont les affinités, d'un point de vue chimique, sont très différentes. Dans notre cas, ces molécules comportent une ou plusieurs longue(s) chaîne(s) carbonée(s) (plus de 10 atomes de carbone en général) hydrophobe(s) et un groupement de tête hydrophile, généralement chargé négativement qui permet à ces molécules d'être solubles en milieu aqueux (Figure 1). En solution aqueuse, les têtes hydrophiles ont donc tendance à être en contact avec le solvant alors que les queues hydrophobes cherchent à l'éviter. Ainsi l'interface air-liquide d'une solution aqueuse de savon est constituée d'une couche mono-moléculaire de molécules de savon (Figure 2). La solution aqueuse de savon est simplement une solution électrolytique constituée d'eau, de molécules de surfactant et de contre-ions provenant de la dissociation du savon dans l'eau. Cette solution permet de réaliser des films relativement épais, dont l'épaisseur est comparable à une longueur d'onde optique.

1.2 Concentration micellaire critique (cmc).

Bien entendu, toutes les molécules d'une solution aqueuse de savon ne se trouvent pas à l'interface air-solution, mais une partie d'entre elles est immergée dans la solution sous forme libre ou sous forme de monomères agrégés. En fonction de leur concentration, les molécules amphiphiles vont s'organiser dans l'eau de façons différentes. Sous forme de monomères libres ou sous formes de micelles quasi sphériques (Figure 2). Pour comprendre la compétition entre une structure micellaire comprenant M monomères et un ensemble de monomères libres, il faut considérer des facteurs thermodynamiques mais aussi les interactions entre molécules agrégées.

◇ L'énergie interfaciale par molécule due à la formation d'une micelle diminue avec le nombre M de monomères dans la micelle.

◇ A l'intérieur d'une micelle, il existe des interactions attractives entre les chaînes carbonées qui

tendent à diminuer l'aire de l'interface eau-chaîne carbonée. L'énergie interfaciale par molécule est d'autant plus faible que la surface occupée par molécule est faible.

◇ Ces interactions attractives sont en compétition avec des interactions répulsives d'origine principalement électrostatique (les têtes étant chargées) mais aussi stérique. Par conséquent il existe un optimum pour la surface moyenne occupée par une molécule.

Ainsi, à faible concentration, les molécules seront plus stables sous forme monomère. Par contre, au-delà d'une concentration critique, dite *concentration micellaire critique* (**cmc**) les molécules s'organisent sous forme de micelles dont la distribution en nombre de monomères par micelle est très piquée autour d'un nombre moyen M . Au-delà de la **cmc**, la concentration en monomères libres varie très peu et est sensiblement égale à la cmc, alors que la concentration en micelles augmente.

1.3 Structure d'un film de savon.

Dans certaines conditions, il est possible de former des films de savon qui se fixent aux parois d'un support et recouvrent ainsi la surface offerte. Les caractéristiques de ces films (en particulier leur épaisseur et leur stabilité) sont très variables et dépendent fortement du support et des solutions de savon utilisées. Cependant, tous ces films ont une structure commune, comprenant deux couches monomoléculaires de molécules de savon séparées d'une couche de solution de savon d'épaisseur variable. (Figure 3).

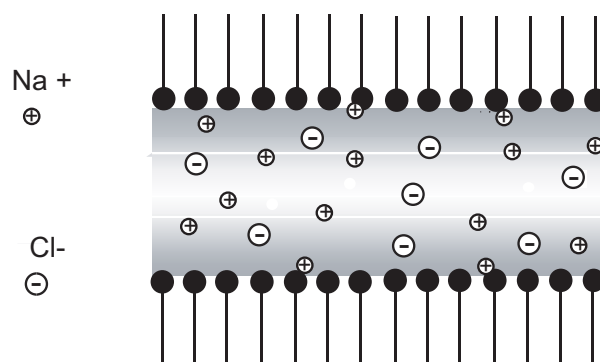


Figure 3: Organisation des molécules de surfactant (ici le SDS) en solution aqueuse.

2 Liste du matériel

2.1 Préparation de la solution savonneuse

- un bidon d'eau purifiée de conductivité 18 M Ω .cm.
- une balance précise au moins au centième de g près + ustensiles de pesée.
- une fiole jaugée de volume 50 ml
- eau distillée
- réglet ou (mieux) pied à coulisse

2.2 Formation et observation du film de savon

- verre fritté percé d'un trou de diamètre 1 mm + capillaire connecté au fritté
- enceinte fermée avec couvercle en plexiglace.
- seringue + catheter se connectant au capillaire
- une loupe binoculaire

2.3 Mesure de l'épaisseur du film de savon

- un laser He-Ne polarisé
- 1 table optique ("breadboard") + 1 rail (X25 Microcontrle) vertical+3 miroirs sur support + 1 lentille convergente de courte focale (5 ou 10 cm)
- une lame 1/4 d'onde dans un barillet tournant
- un cube séparateur de polarisation
- une photodiode + ampli avec réglage de gain et "d'offset"
- un oscilloscope numérique (type Tektro. TDS)
- une imprimante connectée à l'oscilloscope

3 Réalisation expérimentale

3.1 Préparation de la solution savonneuse

La molécule de savon utilisée est le *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) dont la structure est représentée sur la Fig.1. Cette molécule a tendance à s'hydrolyser assez rapidement, ce qui nécessite de travailler avec des solutions fraîchement préparées.

- 1) Préparer dans une fiole jaugée de volume 50 ml, une solution dans de l'eau purifiée contenant du SDS à la concentration $[\text{SDS}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, et du chlorure de sodium à la concentration $[\text{NaCl}] = 0,4 \text{ mol/l}$. On donne les masses molaires $M_{\text{SDS}} = 288 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{NaCl}} = 55 \text{ g/mol}$.
- 2) Dans le volume, les molécules de SDS sont soit libres, soit organisées en micelles. A la surface de l'eau elles sont dispersées avec la tête hydrophile (SO_4^-) vers le bas, dans l'eau.

Cette tête hydrophile étant chargée, les deux plans de molécules qui forment le film sont maintenus à distance par la répulsion coulombienne, empêchant la formation de films ultramincés. L'électrolyte (Na^+ , Cl^-) a pour effet d'écranter le potentiel répulsif de chaque couches de SDS. On peut montrer que la longueur caractéristique de l'écrantage (longueur de Debye) vaut **numériquement en nm**:

$$\kappa^{-1} \approx \frac{0,3}{\sqrt{c}},$$

où $[\text{NaCl}] = c \times \text{mol/l}$. Pour $c = 0,4 \text{ mol/l}$, $\kappa^{-1} = 0,5 \text{ nm}$: la répulsion électrostatique s'équilibre avec l'attraction à courte portée de Van der Waals, conduisant à un film stable très mince: le *film noir commun*. Il existe un deuxième état d'équilibre, correspondant à un film encore plus mince (épaisseur inférieure à 10 nm): le *film noir de Newton*. L'attraction de Van der Waals est alors équilibrée par une répulsion à courte portée d'origine stérique. Nous avons choisi les concentrations pour former de tels films préférentiellement aux films communs.

3.2 Formation et observation du film de savon

- 3) La lampe de la loupe binoculaire éclaire le film par dessus avec un faisceau de lumière blanche. La loupe collecte la lumière réfléchiée par le film. C'est l'intensité de ce faisceau que nous observons (voir la Fig. 4). Le film apparaît d'abord clair d'un blanc uniforme, puis il se forme des anneaux irisés (étape 1): l'épaisseur du film devient inférieure à la longueur d'onde. On voit ensuite apparaître des disques noirs (2) qui grossissent (3) et coalescent (4): le film est alors uniformément noir (5). Son épaisseur continue à diminuer un peu, mais il est difficile de s'en rendre compte à l'œil.
- 4) Le film apparaît sombre (quasiment noir) dans son état final par interférences destructives. En effet la lumière détectée résulte essentiellement de l'interférence à deux ondes entre l'onde réfléchiée à l'interface air→film et celle réfléchiée sur l'interface arrière film→air. Les amplitudes de ces deux ondes sont en outre en opposition de phase. Enfin, l'épaisseur du film étant très inférieure à la longueur d'onde, le déphasage supplémentaire dû à l'aller-retour de l'onde transmise à travers la première interface est négligeable devant π : les deux ondes sont pratiquement en opposition de phase et l'intensité réfléchiée est très faible.

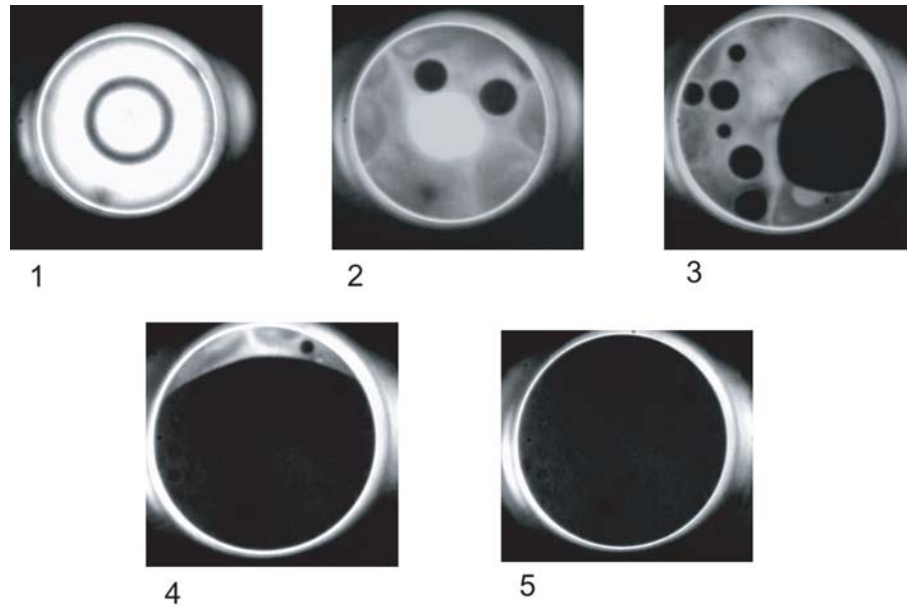


Figure 4: Lumière blanche réfléchi par un film de savon en cours d'amincissement: différentes étapes de sa formation

- 5) Pour éviter l'évaporation de la mince couche d'eau contenu entre les deux couches lipidiques, on sature l'environnement du film en vapeur d'eau. Si on ne le fait pas, le film casse quelques temps après sa formation.

3.3 Mesure de l'épaisseur d'un film noir de savon

- 6) On assimile le film de savon à une lame diélectrique homogène, telle une lame d'air. ϕ est le déphasage de l'onde sur un aller-retour dans la lame de savon d'épaisseur e , d'indice n .
- 7) Le montage est représenté sur la Fig.5 (ôter le modulateur-“chopper” et la détection synchrone qui ne sont utilisées que la version améliorée du montage afin d'augmenter le rapport signal à bruit).

Pour récupérer sur la voie de détection uniquement le faisceau réfléchi par le film de savon on utilise une sorte *d'isolateur optique* combinant un cube séparateur de polarisation et une lame quart d'onde. (On tourne préalablement le tube du laser sur son support pour que le cube séparateur de polarisation transmette le maximum de lumière laser).

Les lignes neutres de la lame quart d'onde doivent ensuite être placées à 45° de la polarisation linéaire émergeant du cube: il sort ainsi de cette lame une polarisation circulaire droite (ou gauche) qui, une fois réfléchi sur le film devient gauche (resp. droite) et de ce fait, après une

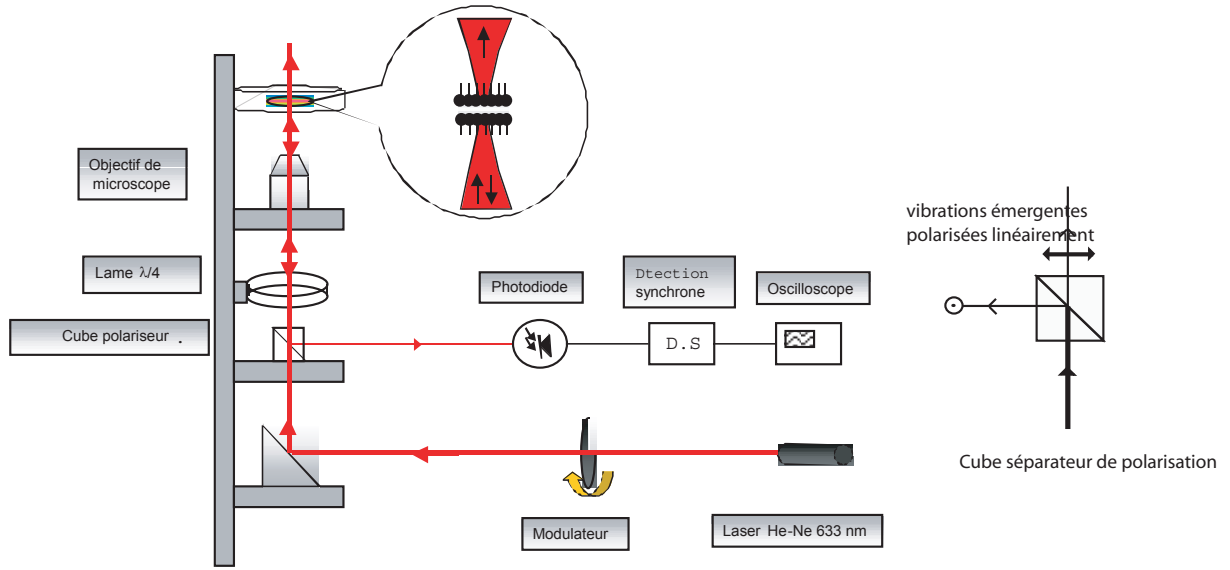


Figure 5: Montage expérimental pour la mesure de l'épaisseur d'un film de savon en cours d'amincissement

nouvelle traversée de la lame 1/4 d'onde se transforme en une polarisation linéaire orthogonal à la polarisation incidente. Le cube renvoie donc ce faisceau réfléchi sur son autre port (vers la droite sur la fig. 5), vers la photodiode. Le faisceau réfléchi est focalisé sur cette photodiode à l'aide d'une lentille convergente.

8)-9) La mesure absolue d'épaisseur repose sur la mesure du paramètre Δ défini par:

$$\Delta \equiv \frac{I(e) - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}.$$

où $I_{\min}$ est l'intensité correspondant à l'épaisseur nulle, théoriquement égale à 0, mais non nulle à cause d'un fond provenant de la lumière ambiante. $I_{\max} \equiv I_0 \frac{4R}{(1+R)^2}$ est l'intensité maximale réfléchie obtenue lorsque l'épaisseur du film est telle que $2ne_k = (2k+1)\lambda$. $I(e)$ est l'intensité mesurée lorsque le film a atteint sa position d'équilibre final, correspondant à une épaisseur e ; $I(e) > I_{\min}$.

Pour évaluer e il faut ainsi mesurer les 3 paramètres $I(e)$, $I_{\min}$ et $I_{\max}$, et l'on obtient:

$$e = \frac{\lambda}{2\pi n} \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + 4R/(1-R)^2(1-\Delta)}} \quad (1)$$

Pour obtenir un signal exploitable sur l'oscilloscope, il faut un peu "tatonner" avant de trouver les bons paramètres de gain et "d'offset" qui assurent que sur une même acquisition on dispose

d'un maximum d'intensité et d'un minimum (100 fois plus faible environ) qui tombe dans la plage de sensibilité de l'oscilloscope numérique sans qu'il y ait saturation du maximum. Typiquement $I_{\min} = 10 - 20 \text{ mV}$, $I(e) = 60 - 70 \text{ mV}$ et $I_{\max} = 10 - 15 \text{ V}$.

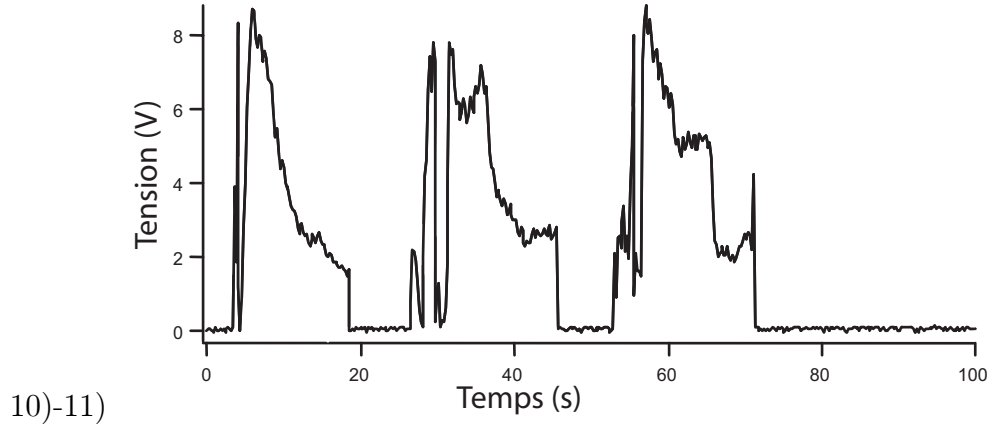


Figure 6: Tension en sortie de la photodiode en fonction du temps.

La variation de la tension en sortie de photodiode en fonction du temps est représentée sur la fig. 6 pour 3 films de savon consécutivement formés. Après de rapides oscillations entre $I_{\max}$ et $I_{\min}$, le signal diminue plus progressivement (l'épaisseur est alors inférieure à la longueur d'onde). La chute brutale du signal aux temps longs provient du fait qu'un disque noir s'est étendu (ou déplacé) jusqu'au point de focalisation du laser sonde. Le niveau de signal final est $I(e)$.

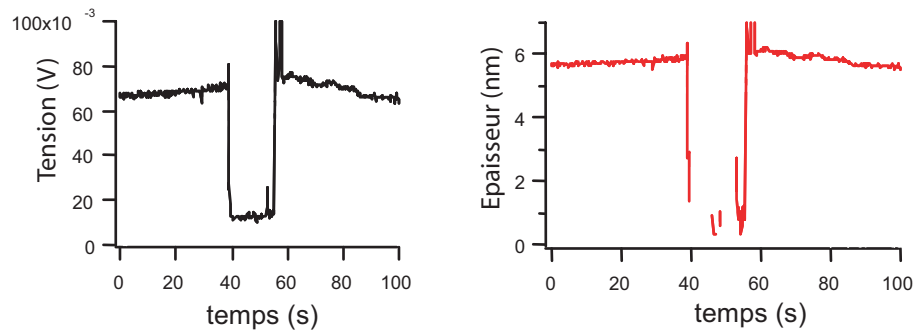


Figure 7: Tension en sortie de photodiode (à gauche) et épaisseur du film (à droite)

Sur la fig. 7 nous n'avons conservé que la portion de la fig. 6 correspondant au régime de film noir. Au milieu de l'acquisition, le spot d'excitation laser est brutalement déplacé en dehors du film et du verre fritté pour acquérir l'intensité $I_{\min}$ due au fond lumineux ambiant.

Pour améliorer le rapport signal/bruit on peut faire une modulation/démodulation utilisant le “chopper” et la détection synchrone représentés sur la fig. 5.

Remarque: Les signaux présentés sur les fig. 5 et 6 ont été acquis avec la détection synchrone.

Bibliographie

- [1] M. Orrit et J. Bernard. “*Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal*”. Phys. Rev. Lett. **65**, 2716 (1990).
- [2] W.E. Moerner et L. Kador. “*Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in Solids*”. Phys. Rev. Lett. **62**, 2535 (1989).
- [3] S. Nie et R.N. Zare. “*Optical Detection of Single Molecules*”. Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **26**, 567 (1997).
- [4] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis et M. Orrit. “*Ten Years of Single Molecule Spectroscopy*”. J. Phys. Chem. A **104**, 1 (2000).
- [5] W.E. Moerner. “*A dozen Years of Single Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry and Biophysics*”. J. Phys. Chem. B **106**, 910–927 (2002).
- [6] J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris et L.E. Brus. “*Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface*”. Science **272**, 255 (1996).
- [7] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup et C. Von Borczyskowsky. “*Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers*”. Science **276**, 2012 (1997).
- [8] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda et H. Weinfurter. “*Stable Solid State Source of Single Photons*”. Phys. Rev. Lett. **85**, 290 (2000).
- [9] R. Brouri, A. Beveratos, J.-Ph. Poizat et Ph. Grangier. “*Photon antibunching in the fluorescence of individual colored centers in diamond*”. Opt. Lett. **25**, 1294 (2000).
- [10] S. A. Empedocles, D. J. Norris et M. G. Bawendi. “*Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots*”. Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).
- [11] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos et W. E. Moerner. “*Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence*”. Chem. Phys. Lett. **329**, 399 (2000).
- [12] G. Messin, J.-P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles et M. Dahan. “*Bunching and Antibunching in the Fluorescence of Single Nanocrystals*”. Opt. Lett. **26**, 1891 (2001).
- [13] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, Lidong Shang, E. Hu et A. Imamoglu. “*A Quantum Dot Single-Photon Turnstile Device*”. Science **290**, 2282 (2000).
- [14] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale et Y. Yamamoto. “*Triggered Single Photons from a Quantum Dot*”. Phys. Rev. Lett. **86**, 1502 (2001).
- [15] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R.M. Stevenson, A.J. Shields, C.J. Lobo, K. Cooper, N.S. Beattie, D.A. Ritchie et M. Pepper. “*Electrically Driven Single-Photon Source*”. Science **295**, 102 (2002).

- [16] E. Moreau, I. Robert, J.-M. Gérard, I. Abram, L. Manin et V. Thierry-Mieg. “*Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities*”. Appl. Phys. Lett. **79**, 2865 (2001).
- [17] M. Pelton, C. Santori, J. Vucović, B. Zhang, G.S. Solomon, J. Plant et Y. Yamamoto. “*Efficient Source of Single Photons : A Single Quantum Dot in a Micropost Microcavity*”. Phys. Rev. Lett. **89**, 233602 (2002).
- [18] B. Valeur. *Molecular Fluorescence : An Introduction - Principles and Applications*. Wiley-VCH (2002).
- [19] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic (1999).
- [20] W.E. Moerner. “*Single photon based on single molecules in solids*”. New J. Phys. **6**, 88 (2004).
- [21] L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht et U. Wild. “*Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature*”. Phys. Rev. Lett. **84**, 1148 (2000).
- [22] L. Fleury, B. Sick, G. Zumofen, B. Hecht et U. Wild. “*High photostability of single molecules in an organic crystal at room temperature observed by scanning confocal optical microscopy*”. Molecular Physics **95**, 1333 (1998).
- [23] F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman et J.-F. Roch. “*Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film*”. Opt. Lett. **26**, 1504 (2001).
- [24] H.J. Carmichael et D.F. Walls. “*A quantum-mechanical master equation treatment of the dynamical Stark effect*”. J. Phys. B **9**, 1199 (1976).
- [25] H.J. Kimble, M. Dagenais et L. Mandel. “*Photon Antibunching in Resonance Fluorescence*”. Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977).
- [26] F. Diedrich et H. Walther. “*Nonclassical Radiation of a Single Stored Ion*”. Phys. Rev. Lett. **58**, 203 (1987).
- [27] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud et M. Dahan. “*Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals*”. Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).
- [28] Serge Reynaud. “*La fluorescence de résonance : étude par la méthode de l’atome habillé*”. Ann.Phys.Fr. **8**, 315 (1983).
- [29] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon et M. Orrit. “*Photon bunching in the fluorescence from single molecules : a probe for intersystem crossing*”. J. Chem. Phys **98**, 850 (1993).
- [30] S.C. Kitson, P. Jonsson, J.G. Rarity et P.R. Tapster. “*Intensity Fluctuation spectroscopy of small numbers of dye molecules in a microcavity*”. Phys. Rev. A **58**, 620 (1998).
- [31] F. De Martini, G. Di Giuseppe et M. Marrocco. “*Single-Mode Generation of Quantum Photon States by Excited Single Molecules in a Microcavity Trap*”. Phys. Rev. Lett. **76**, 900 (1996).
- [32] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat et P. Grangier. “*Single-Photon generation by pulsed excitation of a single dipole*”. Phys. Rev. A **62**, 063817 (2000).
- [33] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat et M. Orrit. “*Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence*”. Phys. Rev. Lett. **83**, 2722 (1999).
- [34] A. Kuhn, M. Hennrich et G. Rempe. “*Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking*”. Phys. Rev. Lett. **89**, 067901 (2002).

- [35] J. McKeever, A. Boca, A. D. Boozer, R. Miller, J. R. Buck, A. Kuzmich et H. J. Kimble. “*Deterministic Generation of Single Photons from One Atom Trapped in a Cavity*”. Science **303**, 1992 (2004).
- [36] R. Zondervan, F. Kulzer, S.B. Orlinskii et M. Orrit. “*Photoblinking of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol) : Radical Dark State Formed through the Triplet*”. J. Phys. Chem. A **107**, 6770 (2003).
- [37] R. Zondervan, F. Kulzer, M.A. Kol’chenko et M. Orrit. “*Photobleaching of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol) at the Ensemble and Single-Molecule Levels*”. J. Phys. Chem. A **108**, 1657 (2003).
- [38] K.D. Weston, P.J. Carson, J.A. DeAro et S.K. Buratto. “*Single-molecule detection fluorescence of surface-bound species in vacuum*”. Chem. Phys. Lett. **308**, 58 (1999).
- [39] J.A. Veerman, M.F. Garcia-Parajo, L. Kuipers et N.F. Van Hulst. “*Time-Varying Triplet State Lifetimes of Single Molecules*”. Phys. Rev. Lett. **83**, 2155 (1999).
- [40] Y. Lill et B. Hecht. “*Single dye molecules in an oxygen-depleted environment as photo-stable organic triggered single-photon sources*”. Appl. Phys. Lett. **84**, 1665–1667 (2004).
- [41] R. Alléaume, F. Treussart, J.-M. Courty et J.-F. Roch. “*Photon statistics characterisation of a single photon source*”. New J. Phys. **6**, 85 (2004).
- [42] F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floch, L.T. Xiao, J.-M. Courty et J.-F. Roch. “*Direct Measurement of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source*”. Phys. Rev. Lett. **89**, 093601 (2002).
- [43] L. Mandel. “*Sub-poissonian photon statistics in resonance fluorescence*”. Opt. Lett. **4**, 205 (1979).
- [44] J. Vučković, D. Fattal, C. Santori, G.S. Solomon et Y. Yamamoto. “*Enhanced single-photon emission from a quantum dot in a micropost microcavity*”. Appl. Phys. Lett. **82**, 3596 (2003).
- [45] Th. Förster. “*Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*”. Ann. Physik. **2**, 55 (1948).
- [46] T. Ha, Th. Enderle, D.F. Ogletree, D.S. Chemla, P.R. Selvin et S. Weiss. “*Probing the Interaction Between Two Single Molecules : Fluorescence Resonance Energy Transfer Between a Single Donor and a Single Acceptor*”. Proc. Nat. Acad. Sc. **93**, 6264 (1996).
- [47] A. Berglund, A. Doherty et H. Mabuchi. “*Photon Statistics and Dynamics of Fluorescence Resonance Energy Transfer*”. Phys. Rev. Lett. **89**, 068101 (2002).
- [48] C. Cohen-Tannoudji. “Cours du collège de france” (1977).
- [49] E. Moreau, I. Robert L. Manin, V. Thierry-Mieg, J.-M. Gérard et I. Abram. “*Quantum Cascade of Photons in Semiconductor Quantum Dots*”. Phys. Rev. Lett. **87**, 183601 (2001).
- [50] C.G. Hübner, G. Zumofen, A. Renn, A. Herrmann, K. Müllen et T. Basché. “*Photon Antibunching and Collective Effects in the Fluorescence of Single Bichromophoric Molecules*”. Phys. Rev. Lett. **91**, 093903 (2003).
- [51] T. Guillet, J. Berréhar, G. Grousson, J. Kovensky, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott et V. Voliotis. “*Emission of a Single Conjugated Polymer Chain Isolated in Its Single Crystal Monomer Matrix*”. Phys. Rev. Lett. **87**, 087401 (2001).

- [52] V. Barsegov et S. Mukamel. “*Probing single molecule kinetics by photon arrival trajectories*”. J. Chem. Phys. **116**, 9802 (2002).
- [53] H. Yang et X. Sunney Xie. “*Probing single-molecule dynamics photon by photon*”. J. Chem. Phys. **117**, 10965 (2002).
- [54] H. Yang, G. Luo, P. Karnchanaphanurach, T.-M. Louie, I. Rech, S. Cova, L. Xun et X. Sunney Xie. “*Protein Conformational Dynamics Probed by Single-Molecule Electron Transfer*”. Science **302**, 262 (2003).
- [55] Malte Köllner et Jürgen Wolfrum. “*How many photons are necessary for fluorescence-lifetime measurements ?*”. Anal. Chem. **200**, 199 (1992).
- [56] M. Maus, M. Cotlet, , J. Hofkens, T. Gensch, F.C. De Schryver, J. Scaffer et C.A.M. Seidel. “*An Experimental Comparison of the Maximum Likelihood Estimation and Nonlinear Least-Squares Fluorescence Lifetime Analysis of Single Molecules*”. Anal. Chem. **73**, 2078 (2001).
- [57] B. Sick, B. Hecht et L. Novotny. “*Orientational Imaging of Single Molecules by Annular Illumination*”. Phys. Rev. Lett. **85**, 4482 (2000).
- [58] N. Passilly, R. de Saint Denis, F. Treussart, R. Hierle, J.-F. Roch et K. Ait-Ameur. “*Optimization of interferometric generation of radially polarized light beam*”. J. Opt. Soc. Am. A , à paraître (2004).
- [59] S.G. Lukishova, A.W. Schmid, A.J. McNamara, R.W. Boyd et C. Stroud. “*Room Temperature Single-photon : Single-Dye Molecule Fluorescence inn Liquid Crystal Host*”. IEEE Quant. Electr. **9**, 1512 (2003).
- [60] Pierre-Gilles de Gennes et Jacques Badoz. *Les objets fragiles*. Plon (1994).
- [61] A. Zaitsev et A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Springer-Verlag Telos (2001).
- [62] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat et P. Grangier. “*Single Photon Quantum Cryptography*”. Phys. Rev. Lett. **89**, 187901 (2002).
- [63] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale d’une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés du diamant ; application à la cryptographie quantique*. Thèse de doctorat, Université Paris 11 (Orsay) (2002).
- [64] Y. Mita. “*Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation*”. Phys. Rev. B **53**, 11360 (1996).
- [65] E. van Oort, N.B. Manson et M. Glasbeek. “*Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state*”. J. Phys. C **21**, 4385 (1988).
- [66] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-Ph. Poizat et Ph. Grangier. “*Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*”. Phys. Rev. A **64**, 061802 (2001).
- [67] P. Yeh, A. Yariv et C.-S. Hong. “*Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory.*”. J. Opt. Soc. Am. **67**, 423 (1977).
- [68] P. Yeh. *Optical waves in layered media*. Wiley (1998).
- [69] Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alléaume, T. Gacoin, J.-F. Roch et P. Grangier. “*Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femto-second illumination*”. Journal of Luminescence **109**, 61 (2004).

- [70] R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, J.-F. Roch, Y. Dumeige, A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat et P. Grangier. “*Experimental open-air quantum key distribution with a single photon source*”. New J. Phys. **6**, 92 (2004).
- [71] C.H. Bennett et G. Brassard. “*The Dawn of a New Era in Quantum Cryptography : the Experimental Prototype is Working*”. ACM SIGACT News **20**, 78 (1989).
- [72] C.H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail et J. Smolin. “*Experimental quantum cryptography*”. Journal of Cryptology **5**, 3 (1992).
- [73] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel et H. Zbinden. “*Quantum Cryptography*”. Rev. Mod. Phys. **74**, 145 (2002).
- [74] A.K. Ekert. “*Quantum cryptography based on Bell’s theorem*”. Phys. Rev. Lett. **67**, 661 (1991).
- [75] N. Lütkenhaus. “*Estimates for practical quantum cryptography*”. Phys. Rev. A **59**, 3301 (1999).
- [76] E. Waks, C. Santori et Y. Yamamoto. “*Security aspects of quantum key distribution with sub-Poisson light*”. Phys. Rev. A **66**, 042315 (2002).
- [77] F. Treussart et G. Messin. “*Photons uniques et cryptographie quantique*”. Images de la Physique , à paraître (2005).
- [78] C.H. Bennett et G. Brassard. “*Quantum Cryptography : public key distribution and coin tossing*”. Proceedings of the IEEE International Conference on Computers, Systems & Signal Processing, Bangalore (Inde), pages 175–179 (1984).
- [79] J.G. Rarity, P.R. Tapster, P.M. Gorman et P. Knight. “*Ground to satellite secure key exchange using quantum cryptography*”. New J. Phys. **4**, 82 (2002).
- [80] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko et J. Wrachtrup. “*Stable single-photon source in the near infrared*”. New J. Phys. **6**, 98 (2004).
- [81] C. Santori, D. Fattal, J. Vučković, G.S. Solomon et Y. Yamamoto. “*Indistinguishable photons from a single-photon device*”. Nature **419**, 594 (2002).
- [82] D. Fattal, K. Inoue, J. Vučković, C. Santori, G.S. Solomon et Y. Yamamoto. “*Entanglement Formation and Violation of Bell’s Inequality with a Semiconductor Single Photon Source*”. Phys. Rev. Lett. **92**, 037903 (2004).
- [83] D. Fattal, E. Diamanti, K. Inoue et Y. Yamamoto. “*Quantum Teleportation with a Quantum Dot Single Photon Source*”. Phys. Rev. Lett. **92**, 037904 (2004).
- [84] R.E. Kunz et W. Lukosz. “*Change in fluorescence lifetimes induced by variable optical environments*”. Phys. Rev. B **21**, 4814 (1980).
- [85] R. R. Chance, A. Prock et R. Silbey. “*Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*”. J. Chem. Phys. **60**, 2744 (1974).
- [86] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan et J.-P. Hermier. “*Measurement of the radiative and non-radiative decay rates on single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission rate.*”. Phys. Rev. Lett. **93**, 107403 (2004).
- [87] R.K. Chang et A.J. Campillo. *Optical Processes in Microcavities (Advanced Series in Applied Physics)*. World Scientific Pub Co Inc (1996).
- [88] H. Rigneault et S. Monneret. “*Modal analysis of spontaneous emission in a planar microcavity*”. Phys. Rev. A **54**, 2356 (1996).

- [89] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis et M. Orrit. “*Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers*”. *Science* **297**, 1160 (2002).
- [90] A. Krüger, M. Ozawa, F. Kataoka, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul’ et E. Osawa. “*Unusually tight aggregation in detonation diamond : identification and disintegration*”. to appear in *Carbon* (2004).
- [91] J. Zaccaro, N. Sanz, E. Botzung-Appert, P.L. Baldeck et A. Ibanez. “*Organic nanocrystals grown in sol-gel matrices : a new type of hybrid materials for optics*”. *C. R. Physique* **3**, 463–478 (2002).
- [92] N. Sanz, P.L. Baldeck et A. Ibanez. “*Organic nanocrystals embedded in sol-gel glasses for optical applications*”. *Synthetic Metals* **115**, 229–34 (2000).
- [93] N. Sanz. *Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocristaux organiques en matrice sol-gel*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier–Grenoble 1 (2000).
- [94] D. Chemla et J. Zyss. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press (1987).
- [95] Y. Wang, W. Tam, S. H. Stevenson, R. A. Clement et J. Calabrese. “*New organic non-linear optical materials of stilbene and diphenylacetylene derivatives*”. *Chem. Phys. Lett.* **148**, 136–141 (1988).
- [96] R. Vrcelj, E. Shepherd, C.-S. Yoon, J. Sherwood et A. Kennedy. “*Preparation and Structural Evaluation of the Conformational Polymorphs of α -[4-Methoxyphenyl)methylene]-4-nitrobenzoeacetonitrile*”. *Crystal Growth & Design* **2**, 609–617 (2002).
- [97] N. Sanz, P.L. Baldeck, J.-F. Nicoud, Y. Le Fur et A. Ibanez. “*Polymorphism and luminescence properties of CMONS organic crystals : bulk crystals and nanocrystals confined in gel-glasses*”. *Solid State Science* **3**, 867–875 (2001).
- [98] S.N. Oliver, T.T. Perry et P.L. Dunn. “*Polymorphism and crystal-crystal transformations of the highly optically nonlinear organic compound α -[(4'-methoxyphenyl)methylene]-4-nitro-benzeneacetonitrile*”. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 307–309 (1990).
- [99] D. Jakubczyk, Y. Shen, M. Lal, C. Friend, K.S. Kim, J. Świątkiewicz et P.N. Prasad. “*Near-field probing of nanoscale nonlinear optical processes*”. *Opt. Lett.* **24**, 1151 (1999).
- [100] Y. Shen, J. Świątkiewicz, J. Winiarz, P. Markowicz et P.N. Prasad. “*Second-harmonic and sum-frequency imaging of organic nanocrystals with photon scanning tunneling microscope*”. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2946 (2000).
- [101] V. Le Floch, S. Brasselet, J.-F. Roch et J. Zyss. “*Monitoring of Orientation in Molecular Ensembles by Polarization Sensitive Nonlinear Microscopy*”. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12403 (2003).
- [102] Véronique Le Floch. *Caractérisation de l’organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [103] F. Treussart, E. Botzung-Appert, N.-T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch et R. Pansu. “*Second Harmonic Generation and Fluorescence of CMONS Dye Nanocrystals Grown in a Sol-Gel Thin Film*”. *ChemPhysChem* **4**, 757 (2003).
- [104] M. E. Sigman, J.T. Barbas, S. Corbett, Y. Chen, I. Ivanov et R. Dabestani. “*Photochemical reactions of trans-stilbene and 1,1-diphenylethylene on silica gel : mechanisms of oxidation*”.

BIBLIOGRAPHIE

- and dimerization*". Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry **138**, 269–274 (2001).
- [105] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, et A. Ibanez. "In situ *diagnostic of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy*". Phys. Rev. Lett. **92**, 207401 (2004).
- [106] J. Chen, S. Machida et Y. Yamamoto. "Simultaneous measurement of amplitude and phase in surface second-harmonic generation". Opt. Lett. **23**, 676 (1998).
- [107] Y.-Q. Li, D. Guzun et M. Xiao. "Sub-Shot-Noise Limited Heterodyne Detection Using an Amplitude-Squeezed Local Oscillator". Phys. Rev. Lett. **82**, 5225 (1999).
- [108] H. Hansen, T. Aichele, C. Hettich, P. Lodahl, A.I. Lvovsky, J. Mlynek et S. Schiller. "An ultra-sensitive pulsed balanced homodyne detector : application to time-domain quantum measurements". Opt. Lett. **26**, 1430 (2001).
- [109] Jérôme Wenger. *Dispositif impulsionnels pour la communication quantique à variables continues*. Thèse de doctorat, Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, Université Paris XI (2004).
- [110] S.T. Ho, S.L. McCall et R.E. Slusher. "Spontaneous emission from excitons in thin dielectric layers". Opt. Lett. **18**, 909 (1993).
- [111] E. Yablonovitch, T.G. Gmitter et R. Bhat. "Inhibited and Enhanced Spontaneous Emission from Optically Thin AlGaAs/GaAs Double Heterostructures". Phys. Rev. Lett. **61**, 2546 (1988).
- [112] M.D. Barnes, C.-Y. Kung, W.B. Whitten et J.M. Ramsey. "Fluorescence of Oriented Molecules in a Microcavity". Phys. Rev. Lett. **76**, 3931 (1996).
- [113] H.P. Urbach et G.L. Rikken. "Spontaneous emission from a dielectric slab". Phys. Rev. A **57**, 3913 (1998).
- [114] K.J. Mysels, K. Shinoda et S. Frankel. *Soap films, studies of their thinning*. Pergamon Press (1959).
- [115] M.-P. Pileni. "Structure and reactivity in reverse micelles". dans *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* **65**. Elsevier (1989).
- [116] G. Lamouche, P. Lavallard et T. Gacoin. "Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium". Phys. Rev. A **59**, 4668 (1999).
- [117] J. Kim, M. Lee, J.-H. Yang et J.-K. Choy. "Photophysical Properties of Hemicyanine Dyes Intercalated in Na-Fluorine Mica". J. Phys. Chem. A **104**, 1388 (2000).
- [118] E. Yablonovitch, H.W. Jiang, H. Kosaka, H.D. Robinson, D. Sethu Rao et T. Szopek. "Optoelectronic Quantum Telecommunications Based on Spins Semiconductors". Proceedings of the IEEE **91**, 761 (2003).
- [119] N.A. Gershenfeld et I.L. Chuang. "Bulk Spin-Resonance Quantum Computation". Science **275**, 350 (1997).
- [120] T.D. Ladd, J.R. Goldman, Y. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe et K.M. Itoh. "All-Silicon Quantum Computing". Phys. Rev. Lett. **89**, 017901 (2002).
- [121] H.J. Mamin D. Rugar, R. Budakian et B.W. Chui. "Single spin detection by magnetic resonance force microscopy". Nature **430**, 329 (2004).

- [122] J.M. Elzerman, R. Hanson, L.H. Willems van Beveren, B. Witkamp, L.M.K. Vandersypen et L.P. Kouwenhoven. “*Single-shot read-out of an individual electron spin in a quantum dot*”. Nature **430**, 431 (2004).
- [123] A.P. Nizovtsev, S. Ya Kilin, F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, et J. Wrachtrup. “*Spin-Selective Low Temperature Spectroscopy on Single Molecules with a Triplet-Triplet Optical Transition : Application to the NV Defect Center in Diamond*”. Optics and Spectroscopy **94**, 848 (2003).
- [124] J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit et R. Brown. “*Optical detection of magnetic resonance in a single molecule*”. Nature **363**, 244 (1993).
- [125] J. Köhler, J.A. Disselhorst, M.C. Donckers, E.J. Groenen et J. Schmidt and. “*Optical detection of magnetic resonance in a single molecule*”. Nature **363**, 244 (1993).
- [126] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz et J. Wrachtrup. “*Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy*”. Appl. Phys. Lett. **81**, 2160 (2002).
- [127] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber et J. Wrachtrup. “*Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron spin*”. Phys. Rev. Lett. **92**, 076401 (2004).
- [128] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa M. Dohman, A. Gruber et J. Wrachtrup. “*Observation of Coherent Oscillations of a single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate*”. Phys. Rev. Lett. **93**, 130501 (2004).
- [129] D.P. DiVincenzo. “*Real and realistic quantum computers*”. Nature **393**, 113 (1998).
- [130] C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kühn, I. Gerhardt et V. Sandoghdar. “*Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules*”. Science **298**, 395 (2002).

Résumé

Nous avons étudié expérimentalement des propriétés de la lumière émise par des objets individuels. Nos études ont essentiellement porté sur la fluorescence d'émetteurs individuels en vue de disposer d'une source de photons uniques déclenchée fonctionnant à température ambiante et utilisable pour la cryptographie quantique. Cette source repose sur l'excitation impulsionnelle d'un seul émetteur placé au foyer d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique. Sur un système moléculaire organique, nous avons mis en évidence le caractère non-classique de la lumière émise. Nous avons étudié le bruit d'intensité en mesurant le paramètre de Mandel de la distribution temporelle de photons. Une réduction du bruit par rapport à une source de lumière classique équivalente est observée aux temps courts. La technique de mesure mise au point, qui repose sur l'acquisition de tous les instants d'arrivée des photons détectés, permet en outre de remonter à la dynamique de la molécule, fournissant ainsi une alternative à l'enregistrement direct des corrélations temporelles habituellement utilisée.

Pour pallier l'inévitable photoblanchiment des molécules de colorants, difficilement compatible avec les applications, nous leur avons préféré un centre coloré unique dans un nanocristal de diamant. Ce dernier se comporte du point de vue de sa fluorescence comme un système moléculaire avec l'avantage supplémentaire d'être parfaitement photostable à température ambiante. Nous avons utilisé la source de photons uniques reposant sur ce centre coloré dans une expérience de distribution quantique de clé de cryptage avec une transmission des photons en espace libre. Nous avons montré qu'une telle source permettait encore le partage d'une clé sûre en présence d'une forte atténuation sur la ligne, là où les impulsions laser atténuées ne peuvent plus permettre un tel partage de secret.

Nous décrivons également dans ce mémoire quelques résultats obtenus sur la génération de second harmonique par des nanocristaux organiques et l'utilisation d'un tel signal comme diagnostic du caractère cristallin du nano-objet ainsi détecté. Enfin, nous concluons sur le projet en cours portant sur la manipulation cohérente d'un spin individuel d'un centre coloré du diamant, pour le traitement quantique de l'information.

Mots-Clés □ dégroupement de photons, source de photons uniques, molécule unique, centre coloré du diamant, cryptographie quantique, génération de second harmonique.

Summary

We experimentally studied properties of light emitted by single nano-particles. Our work was mainly devoted to fluorescence of single emitter used as a room temperature triggered single photon source for quantum cryptography. Such a source relies on the pulse excitation of a single emitter located at the focus of a high numerical aperture microscope objective. We showed evidence for non-classical light emission from a single dye molecule. Intensity noise was also studied by measuring Mandel parameter of the photon temporal distribution. At short integration time, we observed an intensity noise reduction from the single photon source, compared to an equivalent classical source. The measurement technique that we developed relies on a photon-by-photon timestamp acquisition, which furthermore allows one to infer molecular dynamical parameters. This technique appears as an alternative to usual time correlation measurement.

To overcome dye photobleaching, hardly compatible with applications, we replaced molecules by colour centres in diamond nanocrystals. Such a centre behave like a molecular emitter, and is furthermore perfectly photostable at room temperature. The triggered single photon source relying on the colour centre fluorescence was then used in a quantum key distribution setup in which photon propagate in free space. We showed experimentally that even in the presence of a strong attenuation on the transmission channel, the single photon source still allows two parties to share a secret, whereas attenuated laser pulses would not.

In this report, we also describe a few results on second-harmonic generation by single organic nanostructures. Analysis of such a signal is used as a diagnostic of the monocrystalline nature of the nano-objects. Finally, we conclude by a brief overview of the new project that we just started concerning the coherent manipulation of the single spin in a diamond colour centre for quantum information processing.

Key words □ photon antibunching, single photon source, single molecule, diamond colour centre, quantum cryptography, second-harmonic generation.